

Simpósio Nacional de Instrumentação Agropecuária

Anais

Simpósio Nacional de
Instrumentação Agropecuária
Anais



ISSN 2358-9132

Apoio:



Ministério da
Agricultura, Pecuária
e Abastecimento



Editores

Carlos Manoel Pedro Vaz
Débora Marcondes Bastos Pereira Milori
Silvio Crestana



ISSN 2358-9132

Novembro, 2014

*Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária
Embrapa Instrumentação
Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento*

Simpósio Nacional de Instrumentação Agropecuária

Anais do SIAGRO

Ciência, Inovação e Mercado 2014

18 a 20 de Novembro de 2014

Editores:
Carlos Manoel Pedro Vaz
Débora Marcondes Bastos Pereira Milori
Silvio Crestana

São Carlos, SP
2014

Exemplares desta publicação podem ser adquiridos na:

Embrapa Instrumentação

Rua XV de Novembro, 1452
Caixa Postal 741
CEP 13560-970 - São Carlos-SP
Fone: (16) 2107 2800
Fax: (16) 2107 2902
www.embrapa.br/instrumentacao

Comitê de Publicações da Unidade

Presidente: João de Mendonça Naime
Secretária Executiva: Valéria de Fátima Cardoso
Membros:
Valéria de Fátima Cardoso
Cinthia Cabral da Costa
Elaine Cristina Paris
Maria Alice Martins
Cristiane Sanchez Farinas
Membro Suplente: Paulo Renato Orlandi Lasso

Revisor editorial: Valéria de Fátima Cardoso
Capa: Amanda Rosasco Mazzini
Fotos Capa: Luiza Helena de Miranda Stalder
Editoração eletrônica: Diagrama Editorial

1ª edição

1ª impressão (2014): tiragem 300

As opiniões e normalização emitidas nesta publicação são de exclusiva e de inteira responsabilidade dos autores, não exprimindo, necessariamente, o ponto de vista da Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (Embrapa), vinculada ao Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento.

Todos os direitos reservados.

A reprodução não-autorizada desta publicação, no todo ou em parte, constitui violação dos direitos autorais (Lei no 9.610).

CIP-Brasil. Catalogação-na-publicação.

Embrapa Instrumentação

S612 Simpósio Nacional de Instrumentação Agropecuária. Anais do SIAGRO: ciência, inovação e mercado 2014. / Carlos Manoel Pedro Vaz, Débora Marcondes Bastos Pereira Milori, Silvio Crestana, editores. – São Carlos, SP: Embrapa Instrumentação, 2014.

Irregular

ISSN 2358-9132

1. Instrumentação agropecuária. 2. Automação de processos agrícolas. 3. Agricultura de precisão. 4. Sensores. 5. Equipamentos agrícolas. 6. Monitoramento. 7. Nanotecnologia. 8. Modelagem. 9. Métodos avançados. 10. Inovação. 11. Tecnologias convergentes. I. Vaz, C. M. P. II. Milori, D. M. B. P. III. Crestana, S.

CDD 21 ED 681.763

© Embrapa 2014

Apresentação

A realização do Simpósio Nacional de Instrumentação Agropecuária (SIAGRO), em São Carlos, em novembro de 2014, é a marca mais expressiva da comemoração dos 30 anos da Embrapa Instrumentação. E esta publicação comprova o esforço realizado pela equipe ao longo de três décadas, disseminando o tema pelo País e no exterior.

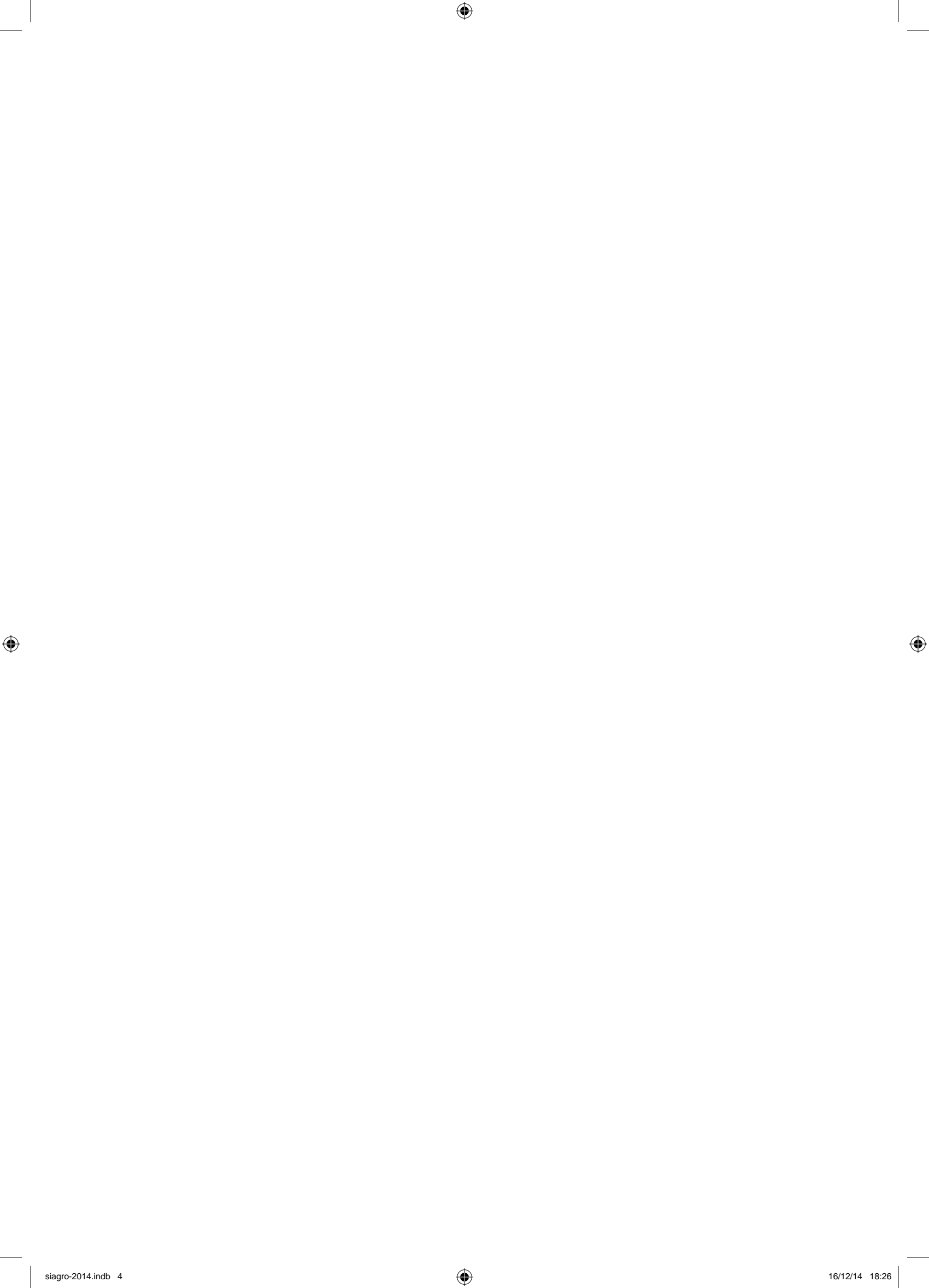
Os anais do SIAGRO 2014 contemplam cerca de 180 trabalhos, envolvendo mais de 50 instituições entre universidades, centros de pesquisa nacionais e internacionais – públicos e privados -, além de unidades da Embrapa, nas cinco regiões do Brasil.

O desafio colocado para os participantes foi abordar o estado da arte e da técnica e em seis áreas: Agricultura de Precisão; Automação Agroindustrial; Sensores e Equipamentos para Agricultura e Meio Ambiente; Instrumentação e Nanotecnologia; Métodos, Processos e Modelagem aplicados em Sistema de Produção e Agropecuária e Ciência, Inovação e Mercado.

E foi justamente esse último tópico o diferencial para o Simpósio, a organização de um dia especialmente dedicado a unir cientistas, empresários, investidores e a mídia, para a demonstração de tecnologias de impacto para a sociedade, em busca de novas oportunidades para o avanço da agricultura brasileira.

Aproveite a leitura e percorra os caminhos da Ciência, Inovação e Mercado trilhados pelo SIAGRO 2014!

Luiz Henrique Capparelli Mattoso
Chefe geral da Embrapa Instrumentação



Prefácio

A agropecuária brasileira tem se destacado pelo alto grau de tecnificação, o que contribui para os excelentes níveis de produtividade obtidos pelo setor, mas também pela busca constante de sustentabilidade e inclusão social dessa atividade de grande relevância para o país. O uso de instrumentação, quer seja nos processos de produção primária no campo ou no processamento agroindustrial tem se mostrado de grande valor, contribuindo para a redução dos custos e aumento da qualidade dos produtos.

Atividades de mecanização e automação no preparo do solo, plantio, colheita, pós-colheita, aplicação de insumos químicos e irrigação, dentre outros, permite a intensificação da produção em pequenas propriedades, bem como em áreas extensas, conferindo escala e rentabilidade ao setor. O uso de dispositivos embarcados permite o manejo sítio-específico e de precisão proporcionando economia na aplicação de insumos. O monitoramento no campo, por meio do uso de equipamentos e sensores fixos ou sensoriamento remoto auxilia na tomada de decisão e na rastreabilidade dos produtos, bem como na avaliação do impacto das atividades agropecuárias nos recursos naturais e meio ambiente. A aplicação de metodologias, equipamentos e técnicas analíticas permitem caracterizações do sistema solo-água-planta-atmosfera para fins de manejo e também para a avaliação da qualidade dos recursos naturais. Tecnologias disruptivas e transversais como a nanotecnologia tem grande potencial de gerar inovações com mudanças de paradigmas em áreas como de fertilizantes e pesticidas com liberação controlada dos produtos; nanocompósitos, nanofibras e nanofilmes para a melhoria da qualidade de produtos; e a rastreabilidade e uso de indicadores de qualidade com nanosensores. A modelagem matemática e a simulação de sistemas, associadas ao uso de instrumentação, constitui-se também em uma poderosa ferramenta de diagnóstico e intervenção no sistema produtivo. Esses são alguns exemplos que mostram a abrangência e a importância da Instrumentação no processo produtivo agropecuário, florestal e agroenergético brasileiro.

O Simpósio Nacional de Instrumentação Agropecuária (SIAGRO), constitui-se num fórum para apresentação e discussão de trabalhos técnico-científicos sobre o desenvolvimento e a aplicação de instrumentação nas diversas etapas das cadeias agropecuárias. Nesta edição o Simpósio foi estruturado em cinco áreas temáticas técnico-científicas (Agricultura de precisão - Automação agroindustrial - Sensores e equipamentos para agricultura e meio ambiente - Instrumentação em nanotecnologia - Métodos, processos e modelagem aplicados a sistemas de produção agropecuária). Além disso, reconhecendo-se a necessidade de que a ciência chegue ao mercado através da inovação, foi criado o tema Ciência, Inovação e Mercado, visando a discussão de trabalhos sobre estudos de mercado, avaliação do impacto de tecnologias, propriedade intelectual, transferência de tecnologias, gestão de P&D, comunicação científica e outros, com aderência aos temas técnico-científicos do SIAGRO.

O número significativo de trabalhos submetidos e apresentados no SIAGRO 2014 reflete a importância estratégica do tema e sua relevância econômica, ambiental e social para o país. Os trabalhos aqui publicados são fruto de muita dedicação dos pesquisadores, profissionais do setor privado, professores e alunos. Esperamos que esses artigos contribuam para o avanço do conhecimento, do nível tecnológico e da inovação no país; sirva de incentivo para agregar outros grupos de pesquisa e motivar alunos e profissionais com o tema da Instrumentação Agropecuária; e mostre a importância da formação de recursos humanos qualificados com esse perfil. É portanto, com muita satisfação que disponibilizamos para a sociedade todos os 182 trabalhos apresentados no SIAGRO 2014.

Agradecemos aos apoios financeiros da FAPESP, CNPq, CAPES e EMBRAPA, de pessoal e de infraestrutura da Embrapa Instrumentação, e institucionais da FIESP-DEAGRO, AGROGERAÇÕES, FGV-EESP e ABIMAQ, sem os quais nada disso seria possível.

São Carlos, Novembro de 2014
Os Editores



Comitê Científico e revisores dos trabalhos

Adonai G. Calbo - *Embrapa Instrumentação*
Alberto C. C. Bernardi - *Embrapa Pecuária Sudeste*
Aldemir Chaim - *Embrapa Meio-Ambiente*
Ana Lúcia Vitale Torkomian - *Universidade Federal de São Carlos*
André Torre-Neto - *Embrapa Instrumentação*
Antônio Faganello - *Embrapa Trigo*
Arioaldo Luchiari Júnior - *Embrapa Informática*
Carlos Eduardo Cerri - *Centro e Energia Nuclear na Agricultura*
Carlos M.P. Vaz - *Embrapa Instrumentação*
Cauê Ribeiro - *Embrapa Instrumentação*
Cimélio Bayer - *Universidade Federal do Rio Grande do Sul*
Cinthia C. da Costa - *Embrapa Instrumentação*
Claudia de Mori - *Embrapa Trigo*
Cristiane S. Farinas - *Embrapa Instrumentação*
Daniel S. Correia - *Embrapa Instrumentação*
Daniel Varela Magalhães - *Universidade de São Paulo*
Douglas de Brito - *Embrapa Semi-Árido*
Edilson P. Fragalle - *Embrapa Instrumentação*
Ednaldo J. Ferreira - *Embrapa Instrumentação*
Fabio de Lima Leite - *Universidade Federal de São Carlos*
Fernando J. Fonseca - *Universidade de São Paulo*
Heloiza Dias da Silva - *Embrapa Sede*
Isabella Clerici de Maria - *Instituto Agronômico de Campinas*
José Dalton C. Pessoa - *Embrapa Instrumentação*
José M. Marconcini - *Embrapa Instrumentação*
José Paulo Molin - *Universidade de São Paulo*
Júlio Palhares - *Embrapa Pecuária Sudeste*
Ladislau M. Rabello - *Embrapa Instrumentação*
Luciano S. Shiratsuchi - *Embrapa Agrossilvipastoril*
Luis Henrique Basso - *Embrapa Semi-Árido*
Luiz A. Colnago - *Embrapa Instrumentação*
Luiz Antônio Lima - *Universidade de Lavras*
Marcelo Becker - *Universidade de São Paulo*
Marcos D. Ferreira - *Embrapa Instrumentação*
Maria Alice Martins - *Embrapa Instrumentação*
Newton La Scala Júnior - *Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”*
Odílio B.G. Assis - *Embrapa Instrumentação*
Osvaldo N. de O. Júnior - *Universidade de São Paulo*
Paulino R. Villas-Boas - *Embrapa Instrumentação*
Paulo E. Cruvinel - *Embrapa Instrumentação*
Paulo Graziano Magalhães - *Universidade de Campinas*
Quirijn de Jong van Lier - *Centro e Energia Nuclear na Agricultura*
Ricardo Y. Inamasu - *Embrapa Instrumentação*
Rodrigo Lara Mesquita - *Net.Nexus*
Rubens B. Filho - *Embrapa Instrumentação*
Sandra P. Gouvea - *Embrapa Instrumentação*
Sérgio Perussi Filho - *Centro Universitário Central Paulista*
Sérgio Saab - *Universidade Estadual de Ponta Grossa*
Victor Bertucci-Neto - *Embrapa Instrumentação*
Washington L.B. Melo - *Embrapa Instrumentação*
Wilson T.L. da Silva - *Embrapa Instrumentação*



Sumário

AGRICULTURA DE PRECISÃO E AUTOMAÇÃO AGROINDUSTRIAL	1
ESTABELECIMENTO DE ZONAS DE MANEJO A PARTIR DA VARIABILIDADE ESPACIAL E TEMPORAL DA PRODUÇÃO DE MATÉRIA SECA DO MILHO PARA SILAGEM	1
<i>K.E.L. Santos, G.M. Bettiol, A.C.C. Bernardi</i>	
INFLUÊNCIA DAS GRADES DE AMOSTRAGEM DO SOLO E MÉTODOS DE INTERPOLAÇÃO NO MAPEAMENTO FERTILIDADE DO SOLO	5
<i>A.C.C. Bernardi, K.E.L. Santos, G.M. Bettiol</i>	
ANÁLISE DE SOLOS UTILIZANDO TÉCNICAS FOTÔNICAS VISANDO O DESENVOLVIMENTO DE EQUIPAMENTOS PORTÁTEIS PARA MEDIDAS <i>IN SITU</i>.	9
<i>J.S. Cabral, G. Nicolodelli, C. Carvalho, B.S. Marangoni, J.E. Corá, D.M.B.P.C. Milori</i>	
MÉTODO PARA IDENTIFICAR TENDÊNCIAS DE ASSOCIAÇÕES ENTRE A PRODUTIVIDADE E ATRIBUTOS FÍSICOS E QUÍMICOS DO SOLO COM BASE EM ANÁLISE DE COMPONENTES PRINCIPAIS E GEOESTATÍSTICA	13
<i>P.E. Cruvinel, J.M.G. Beraldo, M.M. Foschini, L.M. Rabello, W. Barioni-Junior</i>	
IMAGENS ORBITAIS APLICADAS NA ANÁLISE TEMPORAL DO USO E OCUPAÇÃO DO SOLO NUMA MICROBACIA	17
<i>T.T.A. Gobbi, S. Campos, F.L. Ribeiro</i>	
MORFOMETRIA DA MICROBACIA DO RIBEIRÃO DUAS ÁGUAS EM BOTUCATU (SP), OBTIDA ATRAVÉS DO SIG IDRISI SELVA	21
<i>S. Campos, I.S.S. Leal</i>	
GEOPROCESSAMENTO APLICADO NA IDENTIFICAÇÃO DE ÁREAS DE CONFLITOS EM APP NA MICROBACIA DO RIBEIRÃO DUAS ÁGUAS - BOTUCATU/SP	25
<i>S. Campos, I.S.S. Leal</i>	
COKRIGAGEM NA ESTIMATIVA DA TEXTURA DE UM LATOSSOLO VERMELHO-AMARELO .	29
<i>I.M. Galvão, S.A. Silva, J.S.S. Lima</i>	
FATORES QUE INFLUENCIAM NA TOMADA DE DECISÃO SOBRE O USO DE TÉCNICAS DE AGRICULTURA DE PRECISÃO	33
<i>C.C. da Costa, H.L. Burnquist</i>	
ÍNDICES DE VEGETAÇÃO PARA DETECÇÃO DE MURCHA DE <i>CERATOCYSTIS</i> EM EUCALIPTOS - UM ESTUDO UTILIZANDO VANTS	37
<i>A.A. Chaves, A.B. Colturato, J.R. Souza, D.F. Wolf, E.L. Furtado, K.R.L.J.C. Branco</i>	
EQUIPAMENTO DE MEDIDA DE CONDUTIVIDADE ELÉTRICA APARENTE DO SOLO.	41
<i>L.M. Rabello, R.Y. Inamasu, A.C. Bernardi</i>	
SISTEMA DE ANÁLISE AUTOMATIZADA DO VIGOR DE SEMENTES.	45
<i>D.C. de Lima, L.A. de C. Jorge, E.L.L. Rodrigues, F.G. Gomes-Junior</i>	
POTENCIAL DA ESPECTROSCOPIA DE FLUORESCÊNCIA INDUZIDA POR LASER PARA SEPARAR VARIEDADES DE LARANJA GENETICAMENTE PARECIDAS	49
<i>T.M.K. Kubota, A.B. Magalhães, M. Cristofani-Yaly, P.R. Vilas-Boas, D.M.B.P. Milori</i>	
MODELO DO ERRO DE TAXA DE APLICAÇÃO EM FUNÇÃO DO ÂNGULO DE ESTERÇAMENTO DE UM PULVERIZADOR TRATORIZADO.	53
<i>E.A.G. Peñaloza, H.V. Mercaldi, K.R. Felizardo, V.A. Oliveira, P.E. Cruvinel</i>	

SEGMENTAÇÃO E CONTAGEM DE ÁRVORES EM PLANTAÇÕES DE EUCALIPTOS UTILIZANDO IMAGENS AÉREAS	57
<i>M.D.C. Oliveira, R.A. La Scalea, M. Ponti, J.R. Souza, C.C.T. Mendes, A.B. Colturato, F.B. Nagle, E.L. Furtado, C. L. O. Kawabata, K.R.L.J.C. Branco, D.F. Wolf</i>	
ALOCÇÃO DE TAREFAS PARA COORDENAÇÃO DE ROBÔS HETEROGÊNEOS PARA AGRICULTURA DE PRECISÃO	61
<i>E.S. Fraccaroli, R.A.F. Romero</i>	
TÉCNICAS PARA CARACTERIZAÇÃO DOS ESTOQUES DE CARBONO E HUMIFICAÇÃO DA MATÉRIA ORGÂNICA EM DIFERENTES SISTEMAS DE MANEJO DE SOLOS NA REGIÃO DE MOCOCA (SP)	65
<i>I.A. Fachini, C.C. Ronquim, E.B. de Figueiredo, R.O. Bordonal, N.L. Scala-Júnior, D.M.B.P. Milori</i>	
REDE CAN PARA ESTIMATIVA DE ORIENTAÇÃO E POSIÇÃO DE MÁQUINAS AGRÍCOLAS ...	69
<i>D. Diegues, T. de F.P.A.T. Pazelli, R. V. Aroca, R. S. Inoue</i>	
ANÁLISE DE CORRESPONDÊNCIA MÚLTIPLA PARA CARACTERIZAÇÃO DO PERFIL DE ADOTANTES DE AGRICULTURA DE PRECISÃO NO BRASIL	73
<i>A.C.C. Bernardi, W. Barioni-Júnior, R.Y. Inamasu</i>	
USO DE FERRAMENTAS DE AGRICULTURA DE PRECISÃO PARA CONTROLE DE PLANTAS DANINHAS E ESTIMATIVAS DO CUSTO DE PRODUÇÃO DE CANA-DE-AÇÚCAR ...	77
<i>A.A. Verruma, P.R.P. Martinelli, L.M. Rabello, R.Y. Inamasu, A.C.C. Bernardi</i>	
VARIABILIDADE ESPACIAL DE PARÂMETROS FÍSICOS DO SOLO EM ÁREA DE PIVÔ E CORRELAÇÕES COM A PRODUTIVIDADE DO MILHO PARA SILAGEM	81
<i>C.M.P. Vaz, R. Y. Inamasu, K.E.L. Santos, G.M. Bettiol, A.L. Andrade, A.C.C. Bernardi</i>	
DESENVOLVIMENTO DE FERRAMENTA DE EXTRAÇÃO DE ATRIBUTOS PARA GABARITO ELETRÔNICO PARA VALORAÇÃO DE FRUTAS E HORTALIÇAS FRESCAS	85
<i>C.A.S. Gomes, L.A. de C. Jorge</i>	
ANÁLISE DA ACURÁCIA GEOMÉTRICA DE IMAGENS OBTIDAS COM VANT PARA EMPREGO EM OPERAÇÕES DE AGRICULTURA DE PRECISÃO	89
<i>P.H.A. Silva, A.A. Fonzar, J.G. Correa, L.B. Lucio</i>	
ANÁLISE COMPORTAMENTAL DE BOVINOS COM BASE EM TRAJETÓRIAS SEMÂNTICAS APLICADA À PECUÁRIA DE PRECISÃO	93
<i>M.T.P. de Oliveira, H.K.S. Rubinsztejn</i>	
CONDUTIVIDADE ELÉTRICA APARENTE E SUA CORRELAÇÃO COM O CONTEÚDO DE CARBONO ORGÂNICO TOTAL DO SOLO EM UM AGROECOSSISTEMA DE ARROZ IRRIGADO	97
<i>L.E.C. da Cruz, J.M. Filippini, C.N. Pillon</i>	
VARIABILIDADE ESPACIAL SOLO AVALIADA PELA CONDUTIVIDADE ELÉTRICA APARENTE E ESPECTROSCOPIA DE FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X	101
<i>A.C.C. Bernardi, G.B. Souza, G.B. Maranhão, K.E.L. Santos, A. Luchiari-Júnior, L.H. Bassoi, L.M. Rabello, R.Y. Inamasu, C.M.P. Vaz</i>	
AValiação de um microcontrolador na plataforma Arduino para leitura de sensores de resistividade elétrica e correlação com outros parâmetros do solo	105
<i>F.V.de F. Damiat, L.F. de Camargo, V.G. Celinski</i>	

INSTRUMENTAÇÕES PARA BIOMANUFATURA NO ÂMBITO DO AGRONEGÓCIO: OPORTUNIDADES PARA UM PROGRAMA DE PESQUISA	111
<i>J.D.C. Pessoa, J.E. Mendes, J.B. Tosta</i>	
INSTRUMENTAÇÃO E CONTROLE NO PROCESSO DE COLETA DE LEITE	115
<i>G. Vendramini, P.C. Giglio, C.I. Biscegli</i>	
PROJETO MECATRÔNICO DE UM ROVER PARA APLICAÇÃO NA ANÁLISE DE SOLOS USANDO TECNOLOGIA LIBS - PARTE I	119
<i>J.F. Archila, I.L. Argote, V.A. H. Higuti, O.E. Rueda, L.A.B. Marão, M. Campos, K.S.G. Silva, V. Vanhalst, L.A. Neto, P. Tiberon, J.L. Saavedra, J.F. Espinosa, J.P.M. Galdames, D.V. Magalhães, D.M.B.P. Milori, M. Becker</i>	
PROJETO MECATRÔNICO DE UM ROVER PARA APLICAÇÃO NA ANÁLISE DE SOLOS USANDO TECNOLOGIA LIBS - PARTE II	123
<i>I.L. Argote, J.F. Archila, V.A.H. Higuti, O.E. Rueda, L.A.B. Marão, M. Campos, K.S.G. Silva, V. Van Halst, L.A. Neto, P. Tiberon, J.L. Saavedra, J.F. Espinosa, D.V. Magalhães, D.M.B.P. Milori, M. Becker</i>	
SENSORES E EQUIPAMENTOS PARA AGRICULTURA E MEIO AMBIENTE	129
PROJETO DE CÉLULA ELETROQUÍMICA PARA ESTUDOS DA REMOÇÃO DE RESÍDUOS ORGÂNICOS EM SOLOS E ÁGUA	129
<i>O.B.G. Assis, M.L. Simões, E.R. Silva</i>	
DESENVOLVIMENTO DE UM ELETRODO APLICADO AO BIOSSENSOR DO NARIZ ELETRÔNICO VIA TÉCNICA DE PLASMA	133
<i>R.K. Hayashi, P.S. de P. Herrmann-Júnior, F.M. Araujo-Moreira, L.A. Colnago</i>	
ARQUITETURA DE UMA PLATAFORMA SENSORIAL PARA MONITORAMENTO IN SITU DO CONFORTO TÉRMICO EM ÁREAS RURAIS	137
<i>M.H.K. Sampaio, A.N. Carvalho, E.S.S. Andrade, O.A. Chase, J.F. Almeida, C.T.C. Junior</i>	
EFEITO DO ÁCIDO LINOLEICO CONJUGADO EM CÉLULAS TUMORAIS	141
<i>R.M. Maria, W.F. Altei, T. Venâncio, A.D. Andricopulo, A.B. Becceneri, M.R. Cominetti, L.A. Colnago</i>	
FLUORESCÊNCIA 3D DE SÓLIDOS: EFEITO DA CONCENTRAÇÃO E REABSORÇÃO	145
<i>S. Mounier, R. Redon, G. Nicolodelli, M. Gobato, D.M.B.P. Milori</i>	
EFEITO DO CAMPO MAGNÉTICO SOBRE A ELETRODEPOSIÇÃO DE NÍQUEL	149
<i>B.F. Gomes, C.M.S. Lobo, C.I.N. Mitre, L.A. Colnago</i>	
ANÁLISE MULTIELEMENTAR EM SOLOS UTILIZANDO ESPECTROSCOPIA DE EMISSÃO ÓPTICA COM PLASMA INDUZIDO POR LASER OPERANDO EM REGIME DE PULSO DUPLO	153
<i>G. Nicolodelli, J. Cabral, B. Marangoni, I. L.O. Perazzoli, R.A. Romano, D.M.B.P. Milori</i>	
ANÁLISE DE CARBONO EM SOLOS UTILIZANDO DUAS DIFERENTES TÉCNICAS DE ESPECTROSCOPIA DE EMISSÃO ÓPTICA COM PLASMA INDUZIDO POR LASER	157
<i>I.L.O. Perazzoli, G. Nicolodelli, R.A. Romano, D.M.B.P. Milori</i>	
SENSOR INDEPENDENTE NO MONITORAMENTO DA TEMPERATURA DO SOLO	161
<i>V. Nascimento, O. Arf, M.C. Alves, R.A.F. Rodrigues, E.J. Souza, G.A.S. Brito, M.T. Sabundjian, P.R.T. Silva, L. Videira, E. Souza, J.P. Scrociato</i>	
USO DE IMAGENS AÉREAS PARA AVALIAÇÃO DA COBERTURA DO SOLO EM SISTEMAS DE PRODUÇÃO DE GRÃOS NO ESTADO DE SERGIPE	165
<i>E.P. Pacheco, I. de Barros</i>	

ANÁLISE DOS NÍVEIS DE VIBRAÇÃO EM TRATOR CABINADO E SEM CABINE	169
<i>L.S. Doimo, J.E.G. dos Santos, G.A. G. Moraes, F.C.S. Sperotto, S.V. Almeida, R.A. Pollo</i>	
UM SISTEMA DE COLETA AUTOMÁTICA DE DADOS AMBIENTAIS PARA CORPOS HÍDRICOS EM APOIO À AQUICULTURA	173
<i>J.A. Lorenzetti, C.A.S. Araújo, J.L. Stech</i>	
CALIBRAÇÃO DO SENSOR DE CAPACITÂNCIA IRRIGAP PARA MEDIDA DA UMIDADE EM SOLO DE TEXTURA FRANCO ARGILOSA	177
<i>B.R.S. Costa, J.S. Correia, L.H. Bassoi</i>	
SISTEMA DINÂMICO DE PLUVIOMETRIA PARA MEDIR VELOCIDADE DE GOTAS DE CHUVA	181
<i>L.A. Lima, M.F.B. Colares, P.L.T. Lima, C. Huang</i>	
QUANTIFICAÇÃO DE CARBONO, ALUMÍNIO E FERRO EM SOLOS ARENOSOS AMAZÔNICOS UTILIZANDO A ESPECTROSCOPIA DE EMISSÃO ÓTICA COM PLASMA INDUZIDO POR LASER (LIBS)	185
<i>C.H. dos Santos, G. Nicolodelli, R.A. Romano, C.M. Carvalho, C.R. Montes, S. Mounier, P.R. Villas-Boas, L. Martin-Neto, D.M.B.P. Milori</i>	
CARACTERIZAÇÃO DE SUBSTÂNCIAS HÚMICAS EXTRAÍDAS DE SOLOS ARENOSOS DE ALGUMAS REGIÕES DA AMAZÔNIA UTILIZANDO DIFERENTES TÉCNICAS DE FLUORESCÊNCIA E PARAFAC	189
<i>C.H. dos Santos, G. Nicolodelli, R.A. Romano, A.M. Tadini, C.R. Montes, S. Mounier, P.R. Villas-Boas, L. Martin-Neto, D.M.B.P. Milori</i>	
ESPECTROSCOPIA DE FLUORESCENCIA EM MATRIZ EXCITAÇÃO-EMIÇÃO APLICADA A ÁCIDOS HÚMICOS EXTRAÍDOS DE HORIZONTES ESPÓDICOS DA FLORESTA AMAZÔNICA	193
<i>B.S. de Paula, D.M.B.P. Milori, C.R. Montes, W.T.L. da Silva</i>	
AVALIAÇÃO DO DESTINO DE FERTILIZANTE NITROGENADO ATRAVÉS DA TÉCNICA DE ENRIQUECIMENTO ISOTÓPICO (¹⁵N), EM PARCELAS DE EROÇÃO	197
<i>J. Bramorski, P.C.O. Trivelin, S. Crestana</i>	
UTILIZAÇÃO DE RUGOSÍMETRO A LASER E SIMULADOR DE CHUVAS PARA INVESTIGAR DOIS PREPAROS DIFERENTES DE SOLO SOB PROCESSOS EROSIVOS	201
<i>J. Bramorski, I.C. De Maria, R.L.E. Silva, S. Crestana</i>	
PROTÓTIPO DE WILTMETER R2: PARA A LEITURA DA PRESSÃO DE TURGESÇÊNCIA CELULAR DE FOLHAS NO CAMPO	205
<i>R. V. Aroca, A. G. Calbo</i>	
DESENVOLVIMENTO DE BIOSSENSOR BASEADO EM MICROCANTILEVER PARA DETECÇÃO DE ETANOLA	209
<i>Margarido, F.M. Araujo-Moreira, L.A. Colnago, P.S.P. Herrmann</i>	
DETERMINAÇÃO DO PRODUTO DE SOLUBILIDADE DE ÍONS PARAMAGNÉTICOS POR RMN NO DOMÍNIO DO TEMPO	213
<i>P.F. Cobra, L.A. Colnago</i>	
DESENVOLVIMENTO DE MODELOS DE CALIBRAÇÃO PARA QUANTIFICAÇÃO DE CARBONO EM SOLOS UTILIZANDO LIBS	217
<i>A.A.P. Xavier, R.A. Romano, A. Segnini, P.L. Otaviani-Junior, P.R. Villas-Boas, D.M.B.P. Milori</i>	
MONITORAMENTO DA DERIVA DA PULVERIZAÇÃO AÉREA EM TEMPO REAL	221
<i>J. de M. Naime, L. de M. Franco, A.T. Neto</i>	

DESENVOLVIMENTO DE MÉTODOS SIMPLES E RÁPIDOS PARA O CONTROLE DE QUALIDADE DE BLENDA DE COMBUSTÍVEIS FÓSSEIS E BIOCOMBUSTÍVEIS EMPREGANDO RMN DE BAIXO CAMPO	225
<i>M.H.M. Killner, A.S. Carvalho, J.J.R. Rohwedder, L.A. Colnago</i>	
DESENVOLVIMENTO DE UM RMN SENSOR UNILATERAL PARA APLICAÇÕES EM AGROPECUÁRIA	229
<i>A.S. Carvalho, L.F. Cabeça, M.G. Carósio, L.A. Colnago</i>	
CORRELAÇÕES ENTRE O CONTEÚDO DE N E A QUALIDADE DO CAFÉ ATRAVÉS DO MONITORAMENTO DE LINHAS DE N POR ESPECTROMETRIA DE EMISSÃO ÓPTICA COM PLASMA INDUZIDO POR LASER (LIBS)	233
<i>T. Varão, J.M. Filipppe, D.M.B.P. Milori, E.J. Ferreira, J.A. Gomes-Neto, E.C. Ferreira</i>	
UTILIZAÇÃO DE ESCOVAS COM RELEVO HELICOIDAL EM UNIDADE DE BENEFICIAMENTO: AVALIAÇÃO DA EFICIÊNCIA DE LIMPEZA E TEMPO DE ESCOVAÇÃO	237
<i>L.G.P. Carmelo, M.D. Ferreira</i>	
DETERMINAÇÃO DE PROPRIEDADES DO SOLO UTILIZANDO ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO PRÓXIMO	241
<i>A. Segnini, W.T.L. da Silva, N.L. Aissa, P.L. Otaviani-Junior, P.P.A. Oliveira, L. Martin Neto, D.M.B.P. Milori</i>	
DESENVOLVIMENTO E APLICAÇÃO DE PULSOS FORMATADOS PARA RMN-DT	245
<i>R.H.S. Garcia, L.A. Colnago, A. Tannús</i>	
ANÁLISE COMPARATIVA ENTRE SONDAS MULTIPARAMÉTRICAS PARA AVALIAÇÃO DA QUALIDADE DA ÁGUA PARA FINS AGROAMBIENTAIS	249
<i>L.M.S. Sales, R.B. Prado, A.O. Gonçalves</i>	
SISTEMA AGRITEMPO: REDE DE INOVAÇÃO EM AGROMETEOROLOGIA	253
<i>M.D. Bambini, A. Luchiarini-Junior, A.F. Otaviani, L.V. Koenigkan, A.M.H. Ávila, S.R.M. Evangelista, E.D. Assad, L.A.S. Romani</i>	
AVALIAÇÃO DE UM MONITOR DE VIBRAÇÃO OPERACIONAL TRIAXIAL APLICADO EM TRATOR AGRÍCOLA	257
<i>G.A.G. de Moraes, A.L. Andreoli, J.E.G. Santos, J.A. Cagnon, L.S. Doimo</i>	
MEDIDA DO PODER EVAPORATIVO NO AMBIENTE DE ARMAZENAMENTO DE HORTALIÇAS UTILIZANDO ATMÔMETRO DE PÓS-COLHEITA	261
<i>K.B. Borba, A.G. Calbo, M.D. Ferreira</i>	
CARACTERIZAÇÃO DA VARIAÇÃO DIÁRIA E SAZONAL DO CO₂ ATMOSFÉRICO EM CULTIVO DA PALMA DE ÓLEO COM HÍBRIDOS INTERESPÉCIFICOS (<i>ELAEIS GUINEENSIS</i> X <i>ELAEIS OLEIFERA</i>) NO LESTE DA AMAZÔNIA	265
<i>A.C. de Araújo, B.C.S. de Oliveira, L.R. de Oliveira</i>	
CARACTERIZAÇÃO DE CÁLCIO EM SOLO POR TÉCNICA LIBS	269
<i>N.O.S. Thiago, B.S. Marangoni, A. Segnini, P.P.A. Oliveira, D.M.B.P. Milori</i>	
AVALIAÇÃO DA TÉCNICA DE ESPECTROSCOPIA DE EMISSÃO ÓPTICA COM PLASMA INDUZIDO POR LASER (LIBS) NO ESTUDO DE DOENÇAS EM CITROS: HLB (GREENING) E CANCRO CÍTRICO	273
<i>A.C. Ranulfi, A.B. Magalhães, R.A. Romano, E.J. Ferreira, P.R. Villas-Boas, D.M.B.P. Milori</i>	
OTIMIZAÇÃO DA TÉCNICA DE MICROSCOPIA DE FORÇA QUÍMICA PARA DETECÇÃO DE HERBICIDAS	277
<i>A.S. Moraes, F.L. Leite, A.L.D. Moreau, M. Hausen</i>	

MICROTOMOGRAFIA DE RAIOS-X APLICADA AO ESTUDO DA QUALIDADE FÍSICA DO SOLO	281
<i>C.L. Tseng, M.C. Alves, S.N. Souto-Filho, E.J. Souza, S. Crestana</i>	
CARACTERIZAÇÃO DA MATÉRIA ORGÂNICA DE ESPODOSSOLO PROFUNDO DA REGIÃO DE SÃO GABRIEL DA CACHOEIRA NA AMAZÔNIA	285
<i>N.L. Aissa, M.M. Serra, C.R. Montes, W.T.L. da Silva, D.M.B.P. Milori</i>	
ESTUDO DE PRODUTIVIDADE EM CITROS ATRAVÉS DA ANÁLISE ELEMENTAR DETERMINADAS EM FOLHAS UTILIZANDO A ESPECTROSCOPIA DE EMISSÃO ÓPTICA COM PLASMA INDUZIDO POR LASER	289
<i>A.B. Magalhães, R. Briganti, H.C. Leão, P.R. Villas-Boas, D.M.B.P. Milori</i>	
DISTINÇÃO NUTRICIONAL ENTRE FOLHAS DE SOJA SADIAS E COM SINTOMA DE SOJA LOUCA II UTILIZANDO A TÉCNICA ESPECTROSCOPIA DE EMISSÃO ÓPTICA COM PLASMA INDUZIDO POR LASER	293
<i>A.B. Magalhães, P.R. Villas-Boas, R. Briganti, A.C. Ranulfi, L.J. M. Campos, M.C. Meyer, E. Hirose, L.M. Neto, D.M.B.P. Milori</i>	
DESENVOLVIMENTO DE SONDA DE RMN ACOPLADA INDUTIVAMENTE	297
<i>M.M.P. Miranda, R. Micena, L.A. Forato, R. Bernardes, L.A. Colnago</i>	
UTILIZAÇÃO DA TÉCNICA DE FLUORESCÊNCIA INDUZIDA POR LASER NA DETECÇÃO DE STRESS BIÓTICO E ABIÓTICO EM FOLHAS DE SOJA	301
<i>R.M.B. Seiler, A.B. Magalhães, P.R. Villas-Boas, L. Campos, M.C. Meyer, E. Hirose, D.M.B.P. Milori</i>	
DESENVOLVIMENTO DE UM SENSOR CAPACITIVO PARA DETERMINAÇÃO DO TEOR DE UMIDADE DE SOLOS	305
<i>R.C.R. Lima, E.R. Esquivel</i>	
DESENVOLVIMENTO DE UM SISTEMA LIBS PORTÁTIL PARA ANÁLISE DE SOLO	309
<i>M. Campos, K.S.G. Silva, P.R. Villas-Boas, M. Becker, S. Crestana, D.M.B.P. Milori</i>	
PROJETO DE UM GERADOR DE ATRASO DIGITAL MICROCONTROLADO	313
<i>A. Fragalli, M. Campos, D.M.B.P. Milori, P.R. Villas-Boas</i>	
CARACTERIZAÇÃO DA REFLETÂNCIA ESPECTRAL DE VARIEDADES DE ALFACE EM PÓS-COLHEITA	317
<i>M.R. Verruma-Bernardi, F.C. Sala, M.H.F. Spoto, K.R. Borba, M.D. Ferreira, A.C.C. Bernardi</i>	
SISTEMA EMBARCADO PARA MENSURAÇÃO DE IMPACTOS NO TRANSPORTE DE FRUTAS E HORTALIÇAS	321
<i>T.C. Oliveira, F.E.B. Poletto, W.P. Beneducci, M.D. Ferreira</i>	
ESPECTROSCOPIA DE EMISSÃO ÓPTICA COM PLASMA INDUZIDO POR LASER: UM NOVO E VERSÁTIL CAMINHO PARA ANÁLISE E MONITORAMENTO DE SOLOS, PLANTAS E ADUBOS	325
<i>G.S. Senesi, G. Nicolodelli, C.H. dos Santos, C. Montes, P.R. Villas-Boas, D.M.B.P. Milori</i>	
SENSOR DE ÁGUA NO SOLO POR RELEXÃO DE LUZ EM PARTÍCULAS DE VIDRO COM GRANULOMETRIA CONTROLADA	329
<i>C.M.P. Vaz, A.G. Calbo, L.F. Porto</i>	
ATMOGOTEJAMENTO COM SENSORES IG: IRRIGAÇÃO LOCALIZADA	333
<i>A.G. Calbo, C.M.P. Vaz</i>	
CONTROLE ATMOMAGNÉTICO DE IRRIGAÇÃO COM SENSORES IG	337
<i>A.G. Calbo, C.M.P. Vaz, L.M. Rabello</i>	

USO DE TOMÓGRAFOS DE RAIOS-X EM RESOLUÇÃO NANOMÉTRICA E MICROMÉTRICA PARA INVESTIGAR, EM DUAS E TRÊS DIMENSÕES, O ESPAÇO POROSO E A ÁGUA NO INTERIOR DE AMOSTRAS DE SOLO	341
<i>C.L. Tseng, C.P. Fernandes, A.C. Moreira, R.H. Gounella, C.P.M. Vaz, S. Crestana</i>	
ESTUDO DO GRAU DE HUMIFICAÇÃO E QUANTIDADE DE CARBONO EM SOLO TRATADO COM SUBPRODUTOS DA CANA-DE-AÇÚCAR	345
<i>M.M. Gobato, J.E. Cora, L.P. Campos, P. Villas-Boas, D.M.B.P. Milori</i>	
MELHORIA DA RELAÇÃO SINAL-RUÍDO DE SONDA RMN POR MEIO DE ACOPLAMENTO INDUTIVO	349
<i>R.P. Micena, M.M.P. Miranda, L.A. Forato, R. Bernardes-Filho, L.A. Colnago</i>	
REDE DE SENSORES SEM FIO PARA ESTUDO DOS IMPACTOS DAS MUDANÇAS CLIMÁTICAS NO CAFEIEIRO	353
<i>A. Torre-Neto, R. Ghini, A. Dentzien, K. Nechet</i>	
DESENVOLVIMENTO DE SISTEMA PARA CONTROLE REMOTO DE UM LIBS PORTÁTIL	357
<i>K.S.G. Silva, A. Fragalli, M. Campos, P.R. Villas-Boas, M. Becker, S. Crestana, D.M.B.P. Milori</i>	
CANAL AZUL ELETRÔNICO: UM MODELO DE RASTREABILIDADE PARA O AGRONEGÓCIO	361
<i>M.L.R.P. Dias, V.A.Z.C. Melo, E.M. Dias</i>	
TRANSMITÂNCIA DE MICROONDAS, COMO MÉTODO NÃO-INVASIVO PARA A MEDIDA DA UMIDADE DO SOLO, EM RHIZOBOX, UTILIZANDO ANTENAS DE MICROFITA	365
<i>P.S. de P. Herrmann, V. Sydoruk, S. Jahnke, F. Fiorani, U. Schurr</i>	
INSTRUMENTAÇÃO EM NANOTECNOLOGIA	371
DETERMINAÇÃO DAS FRAÇÕES POLARES E APOLARES DA SUPERFÍCIE DE FILMES BIOPOLIMÉRICOS POR MEDIDA ESTÁTICA DE ÂNGULO DE CONTATO	371
<i>O.B.G. Assis, D. de Britto</i>	
APLICAÇÃO DA ESPECTROELETROQUÍMICA NO DESENVOLVIMENTO DE NANODEPÓSITOS DE COBRE NA PRESENÇA DE QUITOSANA	375
<i>F.V.C. Kock, L.A. Colnago</i>	
INTEGRAÇÃO DA AGROENERGIA E NANOTECNOLOGIA PARA O REAPROVEITAMENTO DA CELULOSE RESIDUAL DA HIDRÓLISE ENZIMÁTICA DO BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR	379
<i>L.A. de Camargo, R.M.P. Barboza, S.C. Pereira, C.S. Farinas, J.M. Marconcini, L.H.C. Mattoso</i>	
BIODEGRADAÇÃO DE BLENDA DE AMIDO TERMOPLÁSTICO/ POLICAPROLACTONA COM NANOFIBRAS DE SISAL	383
<i>A.C. Pastre, K.B.R. Teodoro, E.M. Teixeira, A.C. Corrêa, L.H.C. Mattoso, J.M. Marconcini</i>	
BIODEGRADAÇÃO DE COMPÓSITOS DE PVA/AMIDO ENCAPSULADO COM O HERBICIDA AMETRINA	387
<i>A.C. Pastre, A.S. Giroto, C.M. Zequine, C.C.T. Cruz, N.S. Almeida, C. Ribeiro, J.M. Marconcini</i>	
CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA E MICROBIOLÓGICA DE FILMES DE PEBD COM NANOPARTÍCULAS PARA APLICAÇÃO COMO EMBALAGENS PARA ALIMENTOS	391
<i>F. da C. Puti, A.A. Becaro, D.S. Corrêa, M.D. Ferreira</i>	
DESENVOLVIMENTO DE NANOBIOSSENSORES UTILIZANDO CANTILEVERS INTELIGENTES PARA DETECÇÃO DO HERBICIDA MESOTRIONA	395
<i>L.F. Rodrigues, M.A. Andrade, A.L.D. Moreau, C. Steffens, F.L. Leite</i>	

DESENVOLVIMENTO DE NANOBIOSSENSORES PARA A DETECÇÃO DE PRAGAS NA AGRICULTURA: CTV - CITRUS TRISTEZA VIRUS	399
<i>M.A. Andrade, L.F. Rodrigues, A.L.D. Moreau, F.L. Leite</i>	
PROPRIEDADES MORFOLÓGICAS E ÓPTICAS DE NANOFIBRAS FLUORESCENTES DE PMMA/MEH-PPV	403
<i>L.A. Mercante, A.P. Roque, V. P. Scagion, J.E. Oliveira, L.H.C. Mattoso, L. de Boni, C.R. Mendonça, D.S. Correa</i>	
OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE NANOFIBRAS DE POLIAMIDA COM POLIANILINA ..	407
<i>R. da S. André, B. Mascarenhas, D.S. Correa, E.C. Paris, L.H.C. Mattoso</i>	
FILMES NANOESTRUTURADOS CONTENDO QUITOSANA PARA APLICAÇÃO COMO PLATAFORMA DE BIOSSENSOR ELETROQUÍMICO	411
<i>A. Pavinatto, L.A. Mercante, D.S. Correa</i>	
CARACTERIZAÇÃO E CORRELAÇÃO DE PROPRIEDADES MECÂNICAS E CONSTITUINTES QUÍMICOS DE DOZE VARIEDADES DE ABACAXIS (GÊNERO ANANAS) . . .	415
<i>R.M.P. Barboza, A.R. Sena-Neto, F.V.D. Souza, L.H.C. Mattoso, J.M. Marconcini</i>	
APLICAÇÃO PÓS-COLHEITA DE NANOEMULSÃO DE CERA VEGETAL	419
<i>M. Miranda, B. Domholf, M. D. M. M. Ribeiro, D.S. Corrêa, M.D. Ferreira</i>	
USO DE ESPECTROSCOPIA DE UV-VIS E DIFRATOMETRIA DE RAIOS-X NA IDENTIFICAÇÃO DE FICOCIANINA EM MICROALGAS	423
<i>A. Manrich, B.C. Mermejo, J.C. Moraes, J.E. Oliveira, L.H.C. Mattoso, M.A. Martins</i>	
ESTUDO DA PROPRIEDADE MECÂNICA DE FILMES DE NANOCELULOSE ORIUNDOS DO MADEIREIRO DA AMAZÔNIA	427
<i>P.I.C. Claro, L. Bufalino, J.M. Marconcini</i>	
INFLUÊNCIA DA VARIAÇÃO SAZONAL NAS PROPRIEDADES TECNOLÓGICAS DA BORRACHA NATURAL DE NOVOS CLONES	431
<i>M.J. Silva, R.M.B. Moreno, E.J. Scaloppi-Júnior, P.S. Gonçalves, L.H.C. Mattoso, M. A. Martins</i>	
ESTUDO DA INCORPORAÇÃO DE NANOSILICA EM TERMOPLÁSTICOS VULCANIZADOS. . .	435
<i>G.J. Rojas, L. Aliane, J.M. Marconcini</i>	
SÍNTESE POR COPRECIPITAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS DE HIDROXIAPATITA E ÓXIDO CÚPRICO PARA APLICAÇÃO NO AGRONEGÓCIO	439
<i>L.S. Cruz, C.R. Sciena, D.S. Correa, E.C. Paris</i>	
ESTUDO DA LIBERAÇÃO CONTROLADA DE UREIA USANDO POLIURETANA	443
<i>R. Bortoletto-Santos, W.L. Polito, C. Ribeiro</i>	
DESENVOLVIMENTO DE NANOCOMPÓSITOS APLICADOS À ADMINISTRAÇÃO LENTA/ CONTROLADA DE NUTRIENTES	447
<i>A. Bortolin, F.A. Aouada, A.T.R. Serafim, L.H.C. Mattoso, C. Ribeiro</i>	
CARACTERIZAÇÃO DO LÁTEX DO E DA BORRACHA NATURAL DO CLONE RRIM 600	451
<i>S. Zenatti, R.M.B. Moreno, E.J. Scaloppi-Júnior, P.S. Gonçalves, L.H.C. Mattoso, M.A. Martins</i>	
SÍNTESE DE NANOCOMPÓSITOS UTILIZADOS COMO MODELO PARA LIBERAÇÃO LENTA DE FOSFATOS MINERAIS	455
<i>A.S. Giroto, N.S. de Almeida, C. Ribeiro</i>	
NANOCOMPÓSITOS PREPARADOS VIA ELETROFIAÇÃO	459
<i>R.G.F. Costa, C.Ribeiro, L.H.C. Mattoso</i>	

REMEDIÇÃO DE ÁGUAS CONTAMINADAS COM AGROTÓXICOS UTILIZANDO PENTÓXIDO DE NÍOBIO NANOPARTÍCULADO SINTETIZADO A PARTIR DO OXALATO AMONIACAL DE NÍOBIO POR DIFERENTES ROTAS	463
<i>L.F. Neves-Júnior, E.D.W. dos Reis, L.C. Santos, H.C. Musetti, E.C. Paris</i>	
OBTENÇÃO DE NANOCOMPÓSITO DE HIDROXIAPATITA/NB₂O₅ PARA APLICAÇÃO NA FOTODEGRADAÇÃO DE PESTICIDAS	467
<i>H.C. Musetti, T.B. Fonseca, L.F.N. Júnior, E.W. dos Reis, E.C. Paris</i>	
OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE APATITAS NANOMÉTRICAS SINTETIZADAS PELO MÉTODO CITRATO	471
<i>M.A. Napolitano, E.R. Camargo, C. Ribeiro</i>	
AValiação DA NANOTOXICIDADE AMBIENTAL DE HIDROXIAPATITA NANOESTRUTURADA APLICADA COMO FERTILIZANTE MINERAL	475
<i>F.F. Pereira, D.S. Corrêa, M.D. Ferreira, E.C. Paris</i>	
MÉTODOS, PROCESSOS E MODELAGEM APLICADOS A SISTEMAS DE PRODUÇÃO AGROPECUÁRIA	481
CARACTERIZAÇÃO DE RESÍDUOS DE CONSTRUÇÃO E DEMOLIÇÃO RECICLADOS (RCD-R) PARA UTILIZAÇÃO COMO CORRETIVO DA ACIDEZ DO SOLO	481
<i>P.R.O. Lasso, C.M.P. Vaz, C.R. de Oliveira, A.C. de C. Bernardi</i>	
PRODUÇÃO DE MATÉRIA SECA DE ALFAFA COM O USO DE RESÍDUOS DE CONSTRUÇÃO E DEMOLIÇÃO RECICLADOS (RCD-R) COMO CORRETIVO DA ACIDEZ DO SOLO	485
<i>P.R.O. Lasso, C.M.P. Vaz, C.R. de Oliveira, A.C. de C. Bernardi</i>	
USO DA TÉCNICA FOTOACÚSTICA PARA CARACTERIZAR GRÃOS DE CAFÉS QUANTO A QUALIDADE E CONSERVAÇÃO - UMA METODOLOGIA	489
<i>D. R. Martins, W. L. B. Melo</i>	
A MATHEMATICAL MODEL TO ESTIMATE THE VOLUME OF GREY WATER OF PESTICIDE MIXTURES	493
<i>L.C. Paraíba, R.A.A. Pazianotto, A.J.B. Luiz, A. de H.N. Maia, C.M. Jonsson</i>	
METODOLOGIA PARA DETERMINAÇÃO DE ÁCIDO ASCÓRBICO EM SUCOS DE CITRUS UTILIZANDO CROMATOGRAFIA LÍQUIDA DE ALTA EFICIÊNCIA	497
<i>J.D. Bresolin, S.Z. Hubinger</i>	
SCREENING DE FUNGOS LIPOLÍTICOS E PRODUÇÃO DE LIPASES POR FERMENTAÇÃO EM ESTADO SÓLIDO UTILIZANDO RESÍDUOS AGROINDUSTRIAS DO PROCESSAMENTO DO DENDÊ	501
<i>E. de A. Silveira, P.W. Tardioli, C.S. Farinas</i>	
DESENVOLVIMENTO DE SEQUÊNCIAS DE PULSO NO ESTADO ESTACIONÁRIO SSFP COM MÚLTIPLOS BLOCOS DE AQUISIÇÃO	505
<i>T.B. Moraes, L.A. Colnago</i>	
QUANTIFICAÇÃO DE GLICOSE E ETANOL NA FERMENTAÇÃO ALCÓOLICA POR ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO PRÓXIMO (NIR)	509
<i>A.S.S. Pinto, S.C. Pereira, M.P.A. Ribeiro, C.S. Farinas</i>	
USO INTEGRAL DA BIOMASSA DE CANA-DE-AÇÚCAR PARA A PRODUÇÃO DE ETANOL DE SEGUNDA GERAÇÃO	513
<i>S.C. Pereira, L. Maehara, C.M.M. Machado, C.S. Farinas</i>	

CARACTERIZAÇÃO DA MATÉRIA ORGÂNICA DE SOLOS DA REGIÃO AMAZÔNICA EMPREGANDO A ESPECTROSCOPIA DE FLUORESCÊNCIA INDUZIDA POR LASER E A ESPECTROSCOPIA DE EMISSÃO ÓPTICA COM PLASMA INDUZIDO POR LASER	517
<i>A.M. Tadini, G. Nicolodelli, B.S. Marangoni, S. Mounier, Y. Lucas, C.R. Montes, P.R. Villas Boas, L. Martin-Neto, D.M.B.P. Milori</i>	
IDENTIFICAÇÃO DE ELEMENTOS ESPECÍFICOS DAS FOLHAS DO ALGODOEIRO EM IMAGENS COM FUNDOS COMPLEXOS	521
<i>J.G.A. Barbedo</i>	
CRITÉRIOS PARA A DEFINIÇÃO DA ÁREA DE ESTUDO E DO BANCO DE DADOS DESTINADOS À MODELAGEM DA DINÂMICA ESPACIAL DE SUB-BACIAS SOB EXPANSÃO DA PALMA DE ÓLEO NA AMAZÔNIA BRASILEIRA	525
<i>A.K.L. Silva, A.T. Fushita, S.E.M. Pereira, J.T.S. dos Santos, A. Venturieri, A.M.L. de Souza, C.A. Galharte, S. Crestana</i>	
CONSTRUÇÃO DE MODELO ECOFISIOLÓGICO DE SIMULAÇÃO PARA ESTIMAR A PRODUTIVIDADE POTENCIAL DE CANA DE AÇÚCAR NO BRASIL E AUSTRÁLIA	529
<i>F.C. da Silva, V. Barbieri, A. de Castro, A. de S. Nakamoto</i>	
UTILIZAÇÃO DA PLATAFORMA DE SIMULAÇÃO CROPSYST PARA ESTIMAR A PRODUTIVIDADES DA CANA-DE-AÇÚCAR, SOJA E AMENDOIM NA REFORMA DO CANAVIAL	533
<i>F.C. da Silva, A. de Castro, J.R.B. Farias, A. de S. Nakamoto, E. L. Finoto</i>	
USO DO NDVI PARA MONITORAMENTO DE REBOLEIRA: ESTUDO DE CASO EM UM CANAVIAL PAULISTA	537
<i>A.M.X. Fiorentin, G.D. Scarpinella, R.B. Miranda, F.F. Mauad</i>	
MÉTODO PARA VISUALIZAÇÃO DE IMAGENS TOMOGRÁFICAS DE ALTA RESOLUÇÃO DE AMOSTRAS DE SOLO BASEADO EM ALGORITMOS PARALELOS	541
<i>M.F.L. Pereira, J.M.G. Beraldo, P.E. Cruvinel</i>	
ANÁLISE PRELIMINAR DO USO DE ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO PRÓXIMO NA QUANTIFICAÇÃO DE SÓLIDOS SOLÚVEIS TOTAIS EM FRUTAS CÍTRICAS	545
<i>S.Z. Hubinger, M.L. Simões, M.D. Ferreira</i>	
APLICAÇÃO DE SEQUÊNCIAS DE PULSOS SSFP COM ALTERNÂNCIA DE FASE PARA AVALIAÇÃO QUALITATIVA DE ÓLEO EM SEMENTES	549
<i>T. Monaretto, F.D. Andrade, T.B. Moraes, L.A. Colnago</i>	
SISTEMA PARA DETERMINAÇÃO DA REGIÃO CRÍTICA DE AQUECIMENTO NO PROCESSAMENTO TÉRMICO DE GRÃOS	553
<i>J.M. Hashimoto, C.A. Trajano</i>	
DESENVOLVIMENTO DE NOVO MÉTODO PARA QUANTIFICAÇÃO DE POTÁSSIO EM FERTILIZANTES USANDO A TÉCNICA LIBS	557
<i>B.S. Marangoni, K.S.G. da Silva, G. Nicolodelli, J.S. Cabral, P.R. Villas Boas, V.M. Benites, D.M.B.P. Milori</i>	
ESTUDO PRELIMINAR DA QUIMIOMETRIA E RMN DE BAIXO CAMPO: FERRAMENTAS PARA PREVISÃO DE QUALIDADE EM LARANJAS	561
<i>D.W.M. Flores, S.Z. Hubinger, A. Labegalini, M.D. Ferreira, M.H.F. Spoto, L.A. Colnago</i>	
AVALIAÇÃO DA INFLUÊNCIA DO COEFICIENTE DE DISPERSÃO HIDRODINÂMICA LONGITUDINAL NA MODELAGEM NUMÉRICA DO TRANSPORTE DO FOSFATO (PO₄³⁻)	565
<i>V.A. Godoy, L.V. Zuquette</i>	

AVANÇOS NO DESENVOLVIMENTO DA INSTRUMENTAÇÃO E CONTROLE DA FERMENTAÇÃO EM ESTADO SÓLIDO	569
<i>R. F. Fonseca, C. B. Melo, C. S. Farinas, W. H. Kwong, V. Bertucci-Neto</i>	
FUNÇÃO DE PEDOTRANSFERÊNCIA BASEADA EM ENSEMBLE DE ROTAÇÃO PARA ESTIMATIVA DA RETENÇÃO DE ÁGUA NO SOLO	573
<i>E.J. Ferreira, A.A. Netto, S. Crestana</i>	
USO DA TOMOGRAFIA COMPUTADORIZADA DE RAIOS X PARA A GERAÇÃO DE MEIOS POROSOS ARTIFICIAIS	577
<i>E.H. Zubeldia, L.C. de S.M.Ozelim, C.L. Tseng, S. Crestana, A.L.B. Cavalcante</i>	
O USO DO ANALISADOR GRANULOMÉTRICO DE RAIOS GAMA E MODELO DE ARYA E PARIS PARA OBTENÇÃO DA ÁGUA DISPONÍVEL EM SOLOS SOB PLANTIO DE ALGODÃO NO MATO GROSSO	581
<i>A.L. Andrade, E.F. Teixeira, R. Galbieri, J.F.V. Silva, S. Crestana, C.M.P. Vaz</i>	
AVALIAÇÃO DA IDADE DE SOLOS USANDO A TÉCNICA LIBS	585
<i>R.A. Romano, C.H. dos Santos, D.M.B.P. Milori, P.R. Villas-Boas</i>	
UMA ABORDAGEM COM CÁLCULO FRACIONÁRIO AO TRANSPORTE DE CONTAMINANTES EM SOLOS TROPICAIS LATERÍTICOS	589
<i>R.M. de Moraes, S. Crestana, A.L.B. Cavalcante</i>	
ESTIMATIVA DE ESTRESSE TÉRMICO DE BOVINOS DE CORTE UTILIZANDO CLASSIFICADOR BASEADO EM LÓGICA DIFUSA	593
<i>T.F. Canata, R.V. de Sousa, L.S. Martello</i>	
O EFEITO DO ULTRASSOM DE BAIXA FREQUÊNCIA SOBRE O ÍNDICE DE VELOCIDADE DE GERMINAÇÃO DE SEMENTES DE PAU-CIGARRA (<i>SENNA MULTIJUGA</i>)	597
<i>R.S.S. Venâncio, F.C.M. Pinã-Rodrigues, A.O. Martins</i>	
ESTOQUE DE CARBONO E CÁLCULO DO ÍNDICE DE HUMIFICAÇÃO POR ESPECTROSCOPIA DE FLUORESCÊNCIA INDUZIDA EM ÁREAS COM PALMA DE ÓLEO: COLETA, PROCESSAMENTO E ANÁLISE DO SOLO	601
<i>A.K.L. Silva, A. Segnini, D.M.B.P. Milori, M.E. de Oliveira, L.G. Martorano, S.S. Vasconcelos, A.M.L. de Souza, S.J.S.C. Rodrigues, H.G.G.C. Nunes, I.A. Fachini, S. Crestana</i>	
FRACIONAMENTO DE CHUMBO E ZINCO EM SOLOS CONTAMINADOS - VALE DO RIBEIRA (ADRIANÓPOLIS - PR)	605
<i>J.Z. Lima, M.C. Kasemodel, V.G.S. Rodrigues</i>	
APLICAÇÃO DO MODELO SWAT (SOIL AND WATER ASSESSMENT TOOL) PARA ESTIMAR PRODUÇÃO DE SEDIMENTO E NUTRIENTES NA MICROBACIA EXPERIMENTAL DA EMBRAPA PECUÁRIA SUDESTE	609
<i>C.R. Silva, D.A. Bressiani, G.M. Bettiol, S. Crestana</i>	
SIMULAÇÃO DO RENDIMENTO DO FEIJOEIRO (<i>PHASEOLUS VULGARIS</i> L.) EM DIFERENTES ÉPOCAS DE CULTIVO PELO MODELO “CROPGRO-DRY BEAN”	613
<i>M.G. dos Santos, V.M.R. Oliveira, G. de F. Dantas, R.T. de Faria</i>	
SIMULAÇÃO DA PRODUÇÃO DE SEDIMENTOS NA BACIA DO RIO DO QUILOMBO	617
<i>J.M. Vilella, P.P. Arroio-Junior, C.A. Galharte, S. Crestana³, F.F. Mauad</i>	
PROCEDIMENTOS PARA AVALIAÇÃO DA ESTRUTURA DE SEMENTES DE SOJA E MILHO POR MICROTOMOGRAFIA COMPUTADORIZADA DE RAIOS X	621
<i>F.G. Gomes-Junior, C.M.P. Vaz, S.M. Cicero, L.A.C. Jorge</i>	

AValiação de Propriedades Físicas de Solos Arenosos do Cerrado sob Área Nativa, Cultivada com Soja ou Pastagem	625
<i>J. Z. Lima, C.M.P. Vaz</i>	
USO DO MODELO CLUE-S PARA ANÁLISE DE CENÁRIO DE OCUPAÇÃO DA TERRA E DO SWAT PARA ESTIMATIVAS DO ESCORRIMENTO SUPERFICIAL E DA PRODUÇÃO DE SEDIMENTOS, EM BACIA HIDROLÓGICA	629
<i>C.A. Galharte, E.R. de la Torre, C.M.P. Vaz, S. Crestana</i>	
SIMULAÇÃO DO ESCORRIMENTO SUPERFICIAL E PRODUÇÃO DE SEDIMENTOS NA MICROBACIA HIDROGRÁFICA DO RIBEIRÃO DAS GUABIROBAS - SP	633
<i>C.A. Galharte, J.M. Villela, S. Crestana</i>	
MODELAGEM MULTIVARIADA DE ESPECTROS LIBS PARA DETECÇÃO DE TRAÇO DE COBRE EM AMOSTRAS DE SOLO	637
<i>M.A. de M. Franco, M. Campos, P.R. Villas-Boas, D.M.B.P. Milori</i>	
MODELAGEM E IMPLEMENTAÇÃO DO SISTEMA ESTAÇÃO CAVALO PANTANEIRO PARA ANÁLISE DAS CARACTERÍSTICAS MORFOMÉTRICAS	641
<i>B.R. de Barros, E.L. dos Santos, S.A. Santos, F.F.de Souza</i>	
PREDIÇÃO DA TEXTURA E CLASSIFICAÇÃO DO SOLO ATRAVÉS DA ANÁLISE MULTIVARIADA DE IMAGENS DIGITAIS	645
<i>P.A.O. Moraes, D.M. Souza, B.E. Madari</i>	
ABORDAGEM MULTIFRACTAL PARA A AVALIAÇÃO DA RUGOSIDADE SUPERFICIAL DO SOLO	649
<i>A. Watanabe, J. Bramorski, A. Posadas, S. Crestana</i>	
AValiação do Carbono Total em Solos de Cana-de-Açúcar com Tratamento de Cinza e Torta de Filtro através da Técnica de Libs	653
<i>C.M. Carvalho, M. Campos, P.R. Villas-Bôas, C.H. dos Santos, J.E. Corá, D.M.B.P. Milori</i>	
MODELAGEM PARA OTIMIZAÇÃO DA FERTILIZAÇÃO E CALAGEM NA CULTURA DE CANA-DE-AÇÚCAR	657
<i>F.C. da Silva, F.J. Freire, V.H. Alvarez-Venegas, A. de Castro, A. de S. Nakamoto</i>	
MONITORAMENTO DA CINÉTICA DE REAÇÃO EM RESINAS FOTOPOLIMERIZÁVEIS PELA TÉCNICA FOTOACÚSTICA	661
<i>W. L. B. Melo</i>	
A CURVA DE DISTRIBUIÇÃO DE POROS OBTIDA PELA ANÁLISE DE IMAGENS TOMOGRÁFICAS	665
<i>J.A.T. de Oliveira, C.M.P. Vaz, F.A.M. Cássaro</i>	
CIÊNCIA, INOVAÇÃO E MERCADO	671
INSTRUMENTOS DO BRASIL RURAL: O PESO DA TRADIÇÃO NA MODERNIZAÇÃO AGRÍCOLA	671
<i>J.C. Silva, L.A. Colnago, L. Sigoli</i>	
MONITORAMENTO TECNOLÓGICO EM AUTOMAÇÃO PARA O AGRONEGÓCIO	675
<i>S. P. Gouvêa</i>	
UMA ESTRATÉGIA PARA DIVULGAÇÃO DE RESULTADOS DA REDE DE PESQUISA E INOVAÇÃO NO USO DE AERONAVES PARA CONTROLE DE PRAGAS AGRÍCOLAS	679
<i>C.C. Gattaz, P.E. Cruvinel, D.P. Sampaio</i>	

GESTÃO DE RECURSOS HUMANOS EM UMA EMPRESA PÚBLICA DE PESQUISA, DESENVOLVIMENTO E INOVAÇÃO	683
<i>O.F. Sentanin, F.C.A. Santos</i>	
AValiação DAS ESTRATÉGIAS DE COMUNICAÇÃO CIENTÍFICA DA REDE DE PESQUISA EM AGRICULTURA DE PRECISÃO DA EMBRAPA	687
<i>A.C.C. Bernardi, C.V.P. Fragalle, E.P. Fragalle, J.C. Silva, R.Y. Inamasu</i>	
POTENCIAL DE MERCADO E VIABILIDADE ECONÔMICA: ESTUDOS FUNDAMENTAIS NO PROCESSO DE TRANSFÊRENCIA DE TECNOLOGIAS	691
<i>M.P. Eduardo, A.G. Calbo</i>	
ADOÇÃO DE TIC E OFERTA DE SOFTWARE NA AGROPECUÁRIA: BREVE RELATO DOS RESULTADOS DO ESTUDO SWAGRO	695
<i>M.D. Bambini, C.I.C. Mendes, M.F. Moura, S.R. de M. Oliveira</i>	
GASTOS EM PESQUISA E DESENVOLVIMENTO AGRÍCOLA	699
<i>C. de Mori, S. Crestana</i>	
PARCERIA EMBRAPA-FORSCHUNGSZENTRUM JÜLICH (IBG-2) PROGRAMA LABEX EUROPA/ALEMANHA, EM NOVOS MÉTODOS NÃO-INVASIVOS APLICADOS A FENOTIPAGEM DE PLANTAS	703
<i>P.S. de P.Herrmann-Júnior, U. Schurr</i>	
LANAPRE: UM EXEMPLO DE SUCESSO DO RELACIONAMENTO INSTITUCIONAL COMO FATOR ESTRATÉGICO DE TRANSFORMAÇÃO	707
<i>C. Cury, P.P. Nascimento</i>	
MERCADO DE APLICATIVOS MÓVEIS (APPS) PARA USO NA AGRICULTURA	711
<i>M.D. Bambini, A. Luchiari-Júnior, L.A.S. Romani</i>	
BASES DE DADOS: PROPRIEDADE INTELECTUAL E IMPLICAÇÕES À PESQUISA AGRÍCOLA	715
<i>C.I.C. Mendes, A.M. Buainain</i>	
ICT E MEIO PRODUTIVO - DESAFIANDO CERTOS MITOS PARA A INOVAÇÃO TECNOLÓGICA	719
<i>C.C. Pusinhol</i>	
RESULTADOS E LEGADOS CONCEITUAIS ESTABELECIDOS NO ÂMBITO DA REDE DE INOVAÇÃO E PROSPECÇÃO TECNOLÓGICA PARA O AGRONEGÓCIO	723
<i>P.E. Cruvinel</i>	
FOSSA SÉPTICA BIODIGESTORA: EXPERIÊNCIA DE TRANSFERÊNCIA DE TECNOLOGIA NA AMAZÔNIA LEGAL	727
<i>C.R. Marmo, W.T.L. da Silva</i>	
A INDÚSTRIA BRASILEIRA DE BENS DE CAPITAL MECÂNICOS, O SIAGRO E A NECESSIDADE URGENTE DE MELHORIA DO ECOSSISTEMA INSTITUCIONAL BRASILEIRO	731
<i>S.Crestana</i>	
CONFINAMENTOS DE GADO DE CORTE NO ESTADO DE SÃO PAULO: LEGISLAÇÃO AMBIENTAL E AUTOMAÇÃO	735
<i>F.N.G. Ferreira, S. Crestana</i>	



Agricultura de Precisão e Automação Agroindustrial





ESTABELECIMENTO DE ZONAS DE MANEJO A PARTIR DA VARIABILIDADE ESPACIAL E TEMPORAL DA PRODUÇÃO DE MATÉRIA SECA DO MILHO PARA SILAGEM

K.E.L. Santos¹, G.M. Bettiol², A.C.C. Bernardi²

(1) Universidade Federal de São Carlos, UFSCar, Rodovia Washington Luís, Km 235, SP 310, São Carlos, SP, 13565-905, karol.eduarda21@gmail.com

(2) Embrapa Pecuária Sudeste, Rodovia Washington Luiz, km 234, 13560-970, São Carlos, SP, giovana.bettiol@embrapa.br, alberto.bernardi@embrapa.br

Resumo: O conhecimento da variabilidade espacial e temporal da produtividade das culturas é útil para subsidiar as decisões sobre o manejo do solo e da cultura. O objetivo deste trabalho foi mapear a variabilidade espacial e temporal da produção de matéria seca do milho para silagem. O estudo foi conduzido em área de 18 ha de produção de silagem de milho em São Carlos (SP). A produtividade do talhão foi avaliada na época da colheita do milho em 40 pontos georreferenciados em três safras agrícolas. A variabilidade espacial da produtividade em três safras foi modelada utilizando semivariogramas. Os mapas de produtividade foram obtidos por krigagem com o software Vesper. Os resultados indicaram que a geoestatística e uso de SIG foram ferramentas decisivas para mostrar variabilidade espacial e temporal da produtividade do milho para silagem e apoiar estratégias de manejo agronômicas.

Palavras-chave: geoestatística, Vesper, SPRING, mapa de produtividade, zonas de manejo.

SETTING OF MANAGEMENT ZONES FROM THE SPATIAL AND TEMPORAL VARIABILITY OF SILAGE CORN DRY MATTER YIELD

Abstract: Knowledge of the spatial and temporal variability of crop yield is useful to support decisions regarding the management of soil and crop. The aim of this study was to map the spatial and temporal variability of dry matter production of corn for silage. The study was conducted in a silage corn production of 18-ha-area in São Carlos, SP, Brazil. The site was evaluated for dry matter production at the harvest time in 40 georeferenced points during three crop seasons. Spatial variability of three-year yield was modeled using semivariograms. Yield maps were obtained by kriging with Vesper and the management zones were mapped by the yield average and by SPRING software. Results showed that the geostatistics and GIS use were decisive tools to show silage corn spatial and temporal variability and support agronomic management strategies.

Keywords: geostatistic, Vesper, SPRING, yield maps, management zones.

1. Introdução

A Agricultura de Precisão (AP) é uma postura gerencial que leva em conta a variabilidade espacial da propriedade para maximizar o retorno econômico e minimizar riscos de dano ao meio ambiente (INAMASU et al., 2011). A AP pode ainda ser definida como o uso de práticas agrícolas com base nas tecnologias de informação para o tratamento da variabilidade espacial. Esta análise normalmente é realizada por geoestatística e interpolação por krigagem, gerando vários mapas ou superfícies.

A modelagem via SIG possibilita a fusão dessas camadas de informações ampliando a capacidade de interpretação dos dados e auxiliando na tomada de decisão para a gestão do sistema de produção (Filipini-alba, 2014). Com isso, o estabelecimento de zonas de manejo possibilita o melhor planejamento e apreciação do sistema, uma vez que as mesmas são uma estratégia de simplificação dos dados. Uma das formas para a definição dessas zonas de manejo pode ser a partir dos mapas de produtividade. De acordo com Molin (2002), estes mapas são a informação mais completa para visualizar a variabilidade espacial das lavouras em relação aos fatores de produção.

Estes mapas podem ser utilizados na investigação das causas da variabilidade, e podem subsidiar as decisões sobre o manejo do solo e da cultura (MOLIN, 2002; MILANI et al., 2006; AMADO et al., 2007). No entanto, para alcançar este objetivo, é necessário o acompanhamento e análise dos mapas de produtividade, considerando um histórico de várias safras e de diferentes culturas para que sejam observadas as variabilidades espacial e temporal por pelo menos três safras (BLACKMORE et al., 2003). O objetivo deste trabalho foi a delimitação de zonas de manejo em ambiente SIG a partir do mapeamento da variabilidade espacial e temporal da produção de matéria seca do milho para silagem.

2. Material e Métodos

O estudo foi conduzido na Embrapa Pecuária Sudeste, em São Carlos, SP (21°57'15 S e 47°50'53,5 W; 856 m acima do nível do mar), em área de solo Latossolo Vermelho-Amarelo distrófico textura média. O clima da região é tropical de altitude, com 1502 mm de precipitação pluvial anual e médias de temperatura mínima e de temperatura máxima de 16,3°C (julho) e de 23°C (fevereiro), respectivamente.

O milho (*Zea mays* L.) foi semeado em dezembro de 2010, 2011 e 2013 em sistema de plantio direto, sobre palhada da vegetação espontânea germinada durante a entressafra. Utilizou-se a população de 5 pl m⁻¹ e o espaçamento entre linhas de 0,8 m. A irrigação por aspersão foi realizada através de sistema autopropulsor de movimentação circular do tipo pivô central e o manejo da água (frequência e lâmina de irrigação) foi estabelecida com base no balanço entre a demanda climática (evapotranspiração) e as condições edáficas (capacidade de armazenamento de água disponível) do local.

A produtividade de milho para silagem foi avaliada entre abril e maio de 2011, 2012 e 2014 quando a cultura atingiu o ponto de colheita correspondente à fase de grão farináceo (matéria seca entre 28% e 35%). A estimativa da produção de biomassa fresca foi realizada manualmente em grade regular de 40 pontos georreferenciados (Figura 1), nestes pontos foram amostradas três subamostras de 4 m de comprimento em duas linhas para compor uma amostra composta. Amostras do material colhido foram levadas à estufa com circulação forçada de ar a 65°C, até peso constante, para determinação da matéria seca.

Os modelos de semivariograma foram ajustados e os mapas estimados pelo método da krigagem utilizando o programa VESPER (Minasny et al., 2005). Os três mapas no formato raster foram convertidos para formato vetorial no software ArcGIS 10.1 (ESRI, 2009). No ambiente SPRING (Câmara et al., 1996) estes foram convertidos para formato matricial. Para realizar os cruzamentos dos mapas e definição das zonas de manejo, baseadas nos mapas de produtividade, utilizou-se a Linguagem Espacial para Geoprocessamento Algebrico - LEGAL. Como resultado, foram definidas as zonas de manejo.



Figura 1. Localização da área de produção milho para silagem da Embrapa Pecuária Sudeste e pontos de amostragem para avaliação da produtividade.

3. Resultados e Discussão

Os dados de produção nos três anos avaliados e a média dos dados apresentam valores de assimetria e curtose compatíveis com a normalidade (Tabela 1). Valores teóricos de assimetria e curtose entre 0 e 3, indicam a distribuição normal dos dados (Carvalho et al., 2002). Essa determinação é importante uma vez que a krigagem apresenta melhores resultados quando a normalidade dos dados é satisfeita (Carvalho et al., 2002). Somente a produtividade média apresentou o coeficiente de variação baixo (<10%), de acordo com a classificação sugerida por Pimentel-Gomes (1984). As demais produtividades apresentaram coeficientes de variação médios (entre 10% e 20%).

Tabela 1. Parâmetros estatísticos das produções de uma área cultivada com milho para silagem em São Carlos, SP.

Parâmetros estatísticos	Prod. 2011	Prod. 2012	Prod. 2014	Prod. média
kg ha ⁻¹				
Média	14137	13897	13952	13995
Desvio padrão	2401	1929	1626	1327
Mínimo	9810	9419	11511	11627
Máximo	20104	18543	18231	16705
CV	16,99	13,88	11,66	9,48
Curtose	0,010	0,121	0,587	-0,874
Assimetria	0,340	0,069	0,909	-0,072
N	40	40	40	40

Os semivariogramas experimentais para as produtividades foram calculados, e todos os modelos ajustados foram delimitados para cada ano de amostragem (Tabela 2). O modelo exponencial foi o que melhor se ajustou aos variogramas experimentais, com exceção para as produtividades no primeiro ano que ajustou-se ao modelo esférico. De acordo com os critérios de Cambardella et al. (1994), as dependências espaciais das produtividades no três anos podem ser consideradas fracas com efeito pepita acima de 76% do patamar. Já a média das produtividades apresentou dependência forte (efeito pepita $\leq 25\%$ do patamar).

As variações da produção da cultura do milho para silagem nas três safras avaliadas são apresentadas na Figura 2 (A, B e C). Os mapas indicam que existem semelhanças ao longo do período avaliado. O mapa de rendimento médio (Figura 2D) mostra a tendência espacial para o período e mostra que, as faixas de rendimento para este lavoura em particular podem alcançar aproximadamente 39%, com as zonas de mais alta produção localizadas na região norte e nordeste do mapa, enquanto que na região centro-oeste estão localizadas as zonas de mais baixa produtividade. Estes resultados confirmam que, mesmo em lavouras manejadas uniformemente, há diferenças consideráveis nos padrões espaciais e magnitudes de variação de rendimento entre as regiões e os ciclos de crescimento.

As informações obtidas por meio do mapeamento da produtividade podem ser utilizadas para uma série de análises e interferências na área. Através da definição e espacialização de zonas de manejo para esta área de produção de milho (Figura 2E), pode-se identificar as áreas em que a produtividade do sistema foi similar no período determinado e possibilitar a associação com os aspectos físicos do solo. A coleção de mapas de produtividade possibilitou a identificação da variabilidade espacial, temporal e em termos quantitativos em consonância com o que já havida sido demonstrado por Molin (2002), Milani et al. (2006) e Amado et al. (2007). Assim, um dos usos deste tipo de informação, por exemplo, seria no direcionamento da amostragem de solo, possibilitando a redução do número de pontos de amostragem, pois esta poderia ser dirigida para os as quatro classes estabelecidas.

Tabela 2. Estimativas dos parâmetros dos modelos dos semivariogramas ajustados para as produções de uma área cultivada com milho para silagem em São Carlos, SP.

Variável	$C_0^{\#}$	$C_1^{\#}$	$A^{\#}$	Modelo de Ajuste	Dependência $100[C_0 / (C_0 + C_1)^{-1}]$	Correspondência
Prod. 2011	2593802	3061068	208,2	Esférico	84,7	Fraca
Prod. 2012	2509430	1411262	98,75	Exponencial	177,8	Fraca
Prod. 2014	1419596	1362045	58,31	Exponencial	104,2	Fraca
Prod. média	205370	2107606	144,8	Exponencial	9,74	Forte

$^{\#}C_0$ = efeito pepita; C_1 = variância estrutural; a = alcance.

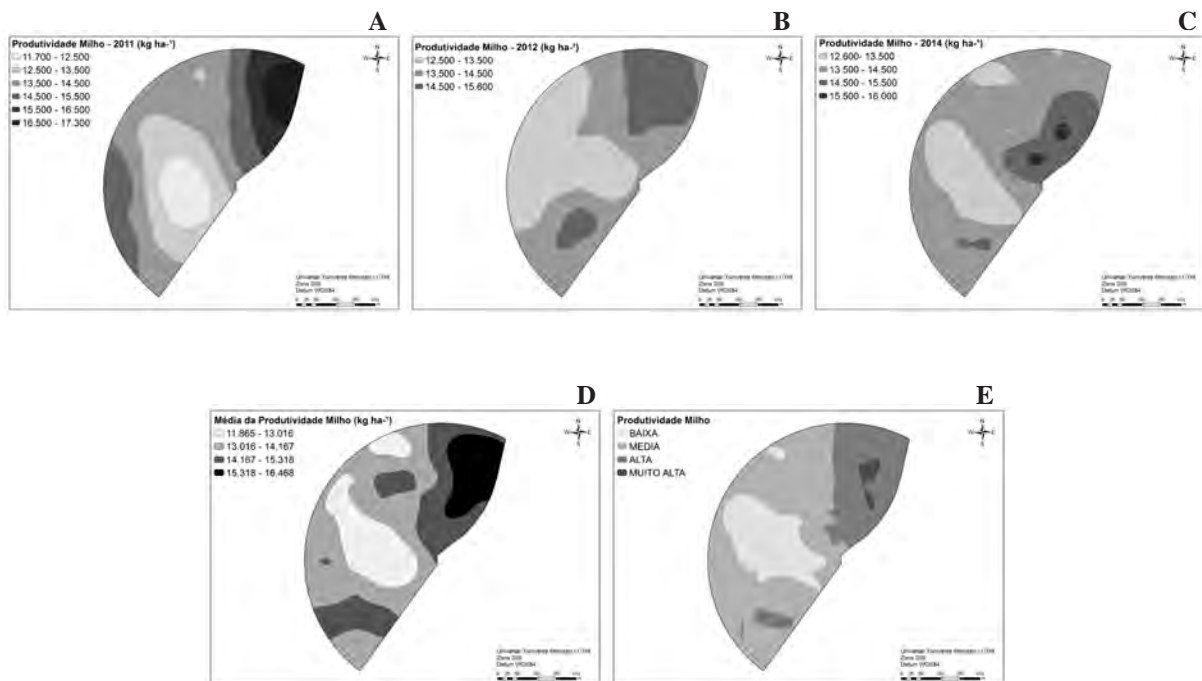


Figura 2. Mapas espacializados da produção de MS (t ha⁻¹) do milho para silagem nas safras de 2011 (A), 2012 (B), 2014 (C), média das produtividades dos três anos (D) e das zonas de manejo (E).

4. Conclusões

Os resultados reforçam que as ferramentas de AP, entre elas a análise em ambiente SIG, podem contribuir para a gestão mais adequada da propriedade. A metodologia adotada mostrou-se eficaz para definição e espacialização de zonas de manejo em Agricultura de Precisão a partir de variáveis que se correlacionam com a produtividade do solo, indicando espacialmente as áreas que necessitam de maior atenção. O próximo passo para o aprimoramento do estudo seria a automatização da rotina realizada em ambiente SPRING a fim de facilitar o trabalho.

Referências

- AMADO, T.J.C.; PONTELLI, C.B.; SANTI, A.L.; VIANA, J.H.M.; SULZBACH, L.A.S. Variabilidade espacial e temporal da produtividade de culturas sob sistema plantio direto. *Pesquisa Agropecuária Brasileira*, v.42, p.1101-1110, 2007.
- BLACKMORE, B.S.; GODWIN, R.J.; FOUNTAS, S. The analysis of spatial and temporal trends in yield map data over six years. *Biosystems Engineering*, v.84, p.455-466, 2003.
- CÂMARA, S.G.; SOUZA, R.C.M.; FREITAS, U.M.; GARRIDO, J. Spring: Integrating remote sensing and GIS by object-oriented data modeling. *Computers & Graphics*, v.20, p.395-403, 1996.
- CAMBARDELLA, C. A.; MOORMAN, T. B.; NOVAK, J. M.; PARKIN, T. B.; KARLEN, D. L.; TURCO, R. F.; KONOPKA, A. E. Field-scale variability of soil properties in central Iowa soils. *Soil Science Society of America Journal*, v. 58, n. 5, p. 1501-1511, 1994.
- CARVALHO, J.R.P.; SILVEIRA, P.M. & VIEIRA, S.R. Geoestatística na determinação da variabilidade espacial de características químicas do solo sob diferentes preparos. *Pesquisa Agropecuária Brasileira*, v.37, p.1151-1159, 2002.
- ESRI (Environmental Systems Research Institute) Inc., ArcGIS® 10.1: getting started with ArcGIS. Redlands, ESRI. 2009.
- FILIPPINI ALBA, J. M. Modelagem SIG em agricultura de precisão: conceitos, revisão e aplicações. In: BERNARDI, A. C. C.; NAIME, J. M.; RESENDE, A. V.; BASSOI, L. H.; INAMASU, R. Y. (Ed.). *Agricultura de precisão: resultados de um novo olhar*. São Carlos: Embrapa Instrumentação, 2014. p. 84-95.
- INAMASU, R. Y.; BERNARDI, A. C. C.; VAZ, C. M. P.; NAIME, J. M.; QUEIROS, L. R.; RESENDE, A. V.; VILELA, M. de F.; JORGE, L. A. C.; BASSOI, L. H.; PEREZ, N. B.; FRAGALLE, E. P. Agricultura de precisão para a sustentabilidade de sistemas produtivos do agronegócio brasileiro. In: INAMASU, R. Y.; NAIME, J. M.; RESENDE, A. V.; BASSOI, L. H.; BERNARDI, A. C. C. (Ed.). *Agricultura de precisão: um novo olhar*. São Carlos: Embrapa Instrumentação, 2011. p. 14-26.
- MILANI, L.; SOUZA, E.G. de; URIBE-OPAZO, M.A.; GABRIEL FILHO, A.; JOHANN, J.A.; PEREIRA, J.O. Unidades de manejo a partir de dados de produtividade. *Acta Scientiarum Agronomy*, v.28, p.591-598, 2006.
- MOLIN, J.P. Definição de unidades de manejo a partir de mapas de produtividade. *Engenharia Agrícola*, v.22, p.83-92, 2002.



INFLUÊNCIA DAS GRADES DE AMOSTRAGEM DO SOLO E MÉTODOS DE INTERPOLAÇÃO NO MAPEAMENTO FERTILIDADE DO SOLO

A.C.C. Bernardi¹, K.E.L. Santos², G.M. Bettiol¹

(1) Embrapa Pecuária Sudeste, Rodovia Washington Luiz, km 234, 13560-970, São Carlos, SP,
alberto.bernardi@embrapa.br, giovana.bettiol@embrapa.br

(2) Universidade Federal de São Carlos, UFSCar, Rodovia Washington Luís, Km 235, SP 310 São Carlos, SP,
karol.eduarda21@gmail.com

Resumo: O conhecimento da variabilidade espacial das propriedades do solo é útil para o uso racional de insumos, como na aplicação de taxa variável de calcário e fertilizantes. A aplicação em taxa variável de insumos é realizada com base nos mapas de solo análise de solo. Há ainda muitas dúvidas sobre a densidade de amostragem de solo e dos métodos de interpolação. O objetivo deste trabalho foi avaliar grades de amostragem e métodos de interpolação em mapeamento de fertilidade do solo. O estudo foi conduzido em área de 18 ha de produção de silagem de milho em São Carlos (SP). Foram utilizadas quatro grades hexagonais regulares de amostragem com 22, 11, 6 e 3 pontos de coletas cada para a amostragem de solo georreferenciada. Os valores de P, K, CTC, saturação por bases foram determinados por métodos tradicionais de análise de solo nas amostras coletadas a 0-0,2 m de profundidade. A variabilidade espacial das propriedades químicas do solo foi modelada utilizando semivariogramas. Foram utilizados os métodos da krigagem e inverso do quadrado da distância para interpolação dos dados e mapeamento. Os resultados apresentados mostram as diferenças entre as densidades de amostragem e os métodos de interpolação. Os mapas de interpretação de melhor qualidade foram os obtidos com a grade de amostragem de 11 pontos e com o método da krigagem.

Palavras-chave: geoestatística, fertilidade do solo, Vesper, kriging, inverso do quadrado da distância.

INFLUENCE OF SOIL SAMPLING GRIDS AND INTERPOLATION METHODS OF SOIL FERTILITY MAPPING

Abstract: The knowledge of spatial variability soil properties is useful in the rational use of inputs, as in the variable rate application of lime and fertilizers. The variable rate application of issues is based on soil testing maps. There are yet many doubts about soil sampling grid density and interpolation methods. The objective of this work was to evaluate the sampling grid and interpolation methods on soil fertility mapping. The study was conducted in a silage corn production 18-ha-area in Sao Carlos, SP, Brazil. Four hexagons regular sampling grids with 22, 11, 6 and 3 samples each were used to the georefered soil sampling. The values of soil P, K, CEC and basis saturation were analyzed by traditional soil testing in 0–0.2 m depth collected samples. Spatial variability of soil properties were modeled using semivariograms. Kriging and IDW methods were used to data interpolation and mapping. Results showed the differences in soil sampling densities and interpolation methods. Interpreting maps of best quality were obtained with 11-points sampling grid and interpolation by kriging method.

Keywords: geostatistics, soil fertility, Vesper, kriging, IDW.

1. Introdução

As propriedades do solo podem variar espacialmente dentro de um mesmo talão até a escala regional em função de fatores intrínsecos, como os de formação do solo, e extrínsecos, como as práticas de manejo, adubação e rotação de culturas, etc (CAMBARDELLA e KARLEN, 1999). Estas variações das propriedades do solo devem ser monitoradas e quantificadas para entender os efeitos do uso da terra e sistemas de gestão de solos. A análise química da terra é um dos recursos mais usados no Brasil para avaliação da fertilidade do solo. Por meio de extratores químicos, procura-se determinar o grau de suficiência ou de deficiência dos elementos no solo, além de quantificar condições adversas que possam prejudicar o desenvolvimento das plantas. Os resultados de Bernardi e Inamasu (2014) confirmam que a grande maioria (93%) dos produtores que adotam a AP utiliza esta ferramenta.

A grade de amostragem é fundamental a avaliação da variabilidade espacial dos atributos dos solos e para estabelecer um programa de recomendação de correção e adubação do solo utilizando as ferramentas de AP. No entanto, a determinação do espaçamento ideal de uma grade amostral tem sido uma das grandes dificuldades nos estudos da variabilidade espacial das propriedades dos solos. O tamanho da grade amostral está relacionado com

a acurácia da amostragem, e também ao custo. Os estudos sobre amostragem de solo para avaliar a variabilidade espacial de suas propriedades tem sido realizada por vários pesquisadores com Webster e Oliver (1990), Van Groenigen et al. (1999) e Lark (2002). No Brasil, Bernardi e Inamasu (2014) mostraram que a maioria dos adotantes de AP no Brasil utilizam grades com 1 amostra coletada a cada 3 a 5 ha. As grades com grandes espaçamentos podem não ser eficientes para indicar as variações nas propriedades químicas e físicas dos solos nestas áreas (McBRATNEY et al., 2005). Os métodos geoestatísticos têm sido usados com sucesso para prever a variabilidade espacial das propriedades do solo (TRANGMAR et al., 1985; LARK, 2002). O objetivo deste trabalho foi avaliar grades de amostragem e métodos de interpolação em mapeamento de fertilidade do solo.

2. Material e Métodos

O estudo foi conduzido na Embrapa Pecuária Sudeste, em São Carlos, SP (21°57'15 S e 47°50'53,5 W; 856 m acima do nível do mar), em área de solo Latossolo Vermelho-Amarelo distrófico textura média (Calderano et al., 1998). O clima da região é tropical de altitude, com 1502 mm de precipitação pluvial anual e médias de temperatura mínima e de temperatura máxima de 16,3°C (julho) e de 23°C (fevereiro), respectivamente. Em parceria com a empresa APAgri foram realizadas as amostragens de solo em outubro, as quais precederam a semeadura do milho na área. A amostragem de solo georreferenciada foi feita utilizando-se quatro grades de amostragem regulares hexagonais com 6 subamostras para formar uma amostra composta. Foram coletadas 22, 11, 6 e 3 amostras referentes às grades 1, 2, 3 e 4, cujos pontos de amostragem estão na Figura 1. A coleta de amostras de solo foi realizada com um quadriciclo equipado com GPS e trado de rosca de aço inoxidável, com regulagem de profundidade e de acionamento elétricos, que possibilitou a delimitação dos pontos com suas respectivas coordenadas geográficas. As amostras de solo foram secas ao ar, peneiradas em peneira de malha de 2 mm e analisadas para caracterização química. No presente trabalho serão apresentados os teores de P disponível pelo método da resina, K trocável, capacidade de troca de cátions (CTC) e saturação por bases (V%). Adotou-se, para cálculo da necessidade de calagem e adubação com P e K a recomendação de Van Raij et al. (1997). O cálculo da calagem considerou o nível de acidez atual e a capacidade tampão do solo, expressa pela CTC ao pH 7,0, e a saturação por bases ideal para a cultura, que no caso, foi de 70%, por se tratar de área de cultivo de milho. O cálculo da dose de fósforo e potássio baseou-se na análise de solo e na estimativa de produção de matéria seca acima de 12 t ha⁻¹. Os modelos de semivariograma foram ajustados e os mapas estimados pelo método da krigagem utilizando o programa VESPER (MINASNY et al., 2005) e pelo método IDW com o ArcGIS 10.1 (ESRI, 2009).

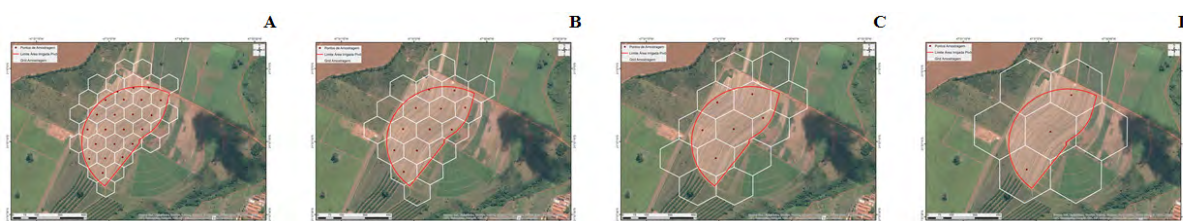


Figura 1. Esquema das grades de amostragem utilizadas: 22 pontos (A), 11 pontos (B), 6 pontos (C) e 3 pontos (D).

3. Resultados e Discussão

Os semivariogramas experimentais para as variáveis foram calculados, e todos os modelos ajustados foram delimitados para cada grade de amostragem (Tabela 1). O modelo esférico foi o que melhor se ajustou aos variogramas experimentais para a grade de 22 pontos. Já para a grade de 11 pontos foi o modelo Gaussiano e para a de 6 pontos foi o modelo esférico novamente. Para a grade de 3 pontos observou-se efeito pepita puro, indicando que para esta grade não foram detectadas dependência espacial para as variáveis analisadas. A dependência espacial apresentada na Tabela 1 foi estabelecida com base nos critérios de Cambardella et al. (1994), e pode ser considerada forte quando efeito pepita for maior ou igual a 25% do patamar, moderada para efeito pepita entre 26 e 75% do patamar e fraca para valores acima de 76%.

A interpolação dos mapas pode ser realizada por diversas técnicas ou métodos, os quais criam mapas de probabilidade uma vez que estas superfícies são valores preditos e erros. O método da krigagem estima valores desconhecidos utilizando os semivariogramas, que são os modelos da variação dos dados em função da distância (TRANGMAR et al., 1985). Já o método de interpolação do inverso do quadrado da distância (IDW) diferencia-se da krigagem por este atribuir pesos proporcionais à distância, sem considerar o quanto as variações das distâncias influenciam no comportamento dos dados. As Figuras 2 e 3 ilustram as diferenças entre ambos métodos de interpolação. A krigagem, como se baseia na constatação da dependência espacial, não foi possível gerar o mapa para a menor grade utilizada (3 pontos). Já como o IDW interpola, mesmo não havendo dependência espacial, pode gerar mapas que não traduzem a realidade do campo. A preocupação é que na maioria dos casos da utilização das ferramentas de AP no campo, este é o método que tem sido mais utilizado, por dispensar a parte mais laboriosa que é a do estudo geoestatístico. Dos mapas propostos o que mais se aproximou do mapa de produtividade apresentado por Bernardi et al. (2011) foram os mapas de saturação por bases, obtidos por krigagem a partir das grades de amostragem de 22 e 11 pontos (Figura 3).

Tabela 1. Estimativas dos parâmetros dos modelos dos semivariograma ajustados para os parâmetros de fertilidade do solo em função das grades de amostragem.

Variável	$C_0^{\#}$	$C_0 + C_1^{\#}$	C_1	A	r^2	Modelo de Ajuste	Dependência $100[C_0 / (C_0 + C_1)]$	Correspondência
Grade 22 pontos								
CTC	0,1	171,95	171,85	165,9	0,589	Esférico	0,06	Forte
K	0,0001	0,2582	0,2581	181	0,638	Esférico	0,04	Forte
V%	14,18	158,9	144,72	171,7	0,616	Esférico	8,92	Forte
P	201,3	270,33	69,03	140,7	0,144	Exponencial	74,46	Moderada
Grade 11 pontos								
CTC	5	620,9	615,9	597,03	0,608	Gaussiano	0,81	Forte
K	0,245	2,5	2,255	947,605	0,696	Gaussiano	9,80	Forte
V%	78	666,9	588,9	602,75	0,697	Gaussiano	11,70	Forte
P	63	636,9	573,9	655,06	0,62	Gaussiano	9,89	Forte
Grade 6 pontos								
CTC	20,6311	36,92	16,2889	193,8	0,171	Esférico	55,88	Moderada
K	0,1609	0,1609	0	222,43	0	Linear	100,00	Fraca
V%	4,59	26,36	21,77	87,9	0	Esférico	17,41	Forte
P	0,1	261,2	261,1	136,9	0,224	Esférico	0,04	Forte
Grade 3 pontos								
CTC	-	-	-	-	-	Efeito pepita puro	-	-
K	-	-	-	-	-	Efeito pepita puro	-	-
V%	-	-	-	-	-	Efeito pepita puro	-	-
P	-	-	-	-	-	Efeito pepita puro	-	-

[#] C_0 = efeito pepita; C_1 = variância estrutural; a = alcance.

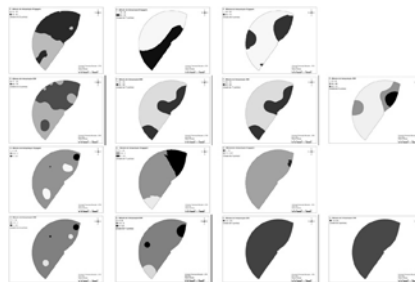


Figura 2. Mapas espacializados dos teores de P disponível e K trocável em função das amostras coletadas no grids de 22, 11, 6 e 3 pontos e obtidos pelos métodos de interpolação da krigagem e do inverso do quadrado da distância (IDW).

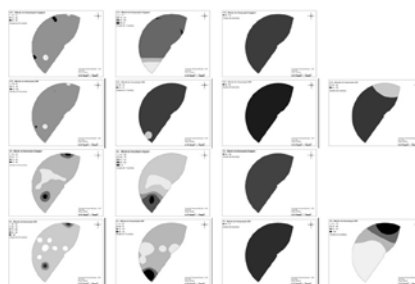


Figura 3. Mapas espacializados dos teores de capacidade de troca de cátions - CTC e saturação por bases (V%) em função das amostras coletadas no grids de 22, 11, 6 e 3 pontos e obtidos pelos métodos de interpolação da krigagem e do inverso do quadrado da distância (IDW).

Apesar da definição das grades de amostragem ter sido objeto de vários estudos (WEBSTER e OLIVER, 1990; VAN GROENIGEN et al., 1999; LARK, 2002), ainda não há consenso sobre a densidade e distância entre os pontos. Os resultados das Figuras 2 e 3 permitem inferir que a grade mais densa, de 22 pontos na área de 18,9 ha levou a um detalhamento maior, porém com efeitos práticos não interessantes, pois criou várias pequenas “manchas” que inviabilizariam a utilização destes mapas. Já a grade intermediária de 11 pontos proporcionou mapas muito interessantes do ponto de vista prático, enquanto que a qualidade dos mapas das grades de 6 e 3 pontos não foi adequada para o tamanho da área estudada. Destaca-se que estas grades representam uma amostra para cada 3

e 6 ha, que é o tamanho de grades que usualmente tem sido utilizada no Brasil no mapeamento da fertilidade dos solo para uso da AP (BERNARDI e INAMASU, 2014).

As recomendações realizadas de forma uniforme, sem considerar a variabilidade espacial e utilizando doses e formulações padronizadas, podem não levar em conta as reais necessidades das culturas e a disponibilidade de nutrientes no solo, o que pode causar prejuízos, pelo uso indevido de insumos, e levar à degradação ambiental, desequilíbrio nutricional e baixa produtividade. Dessa forma, com base nos mapas de interpretação gerados pelo método da krigagem, para cada uma das grades de amostragem utilizadas (22, 11 e 6 pontos) a recomendação para adubação com fósforo (RAIJ et al., 1997) seria respectivamente de 7.308, 7.935 e 6.972 kg ha⁻¹ de superfosfato simples (15% P₂O₅). Ou seja, haveria uma variação de 5 e 14% entre as grades de 22 e 11 pontos comparadas com a de 6 pontos. Com relação à adubação com potássio (RAIJ et al., 1997), as quantidades totais de cloreto de potássio (60% K₂O) a ser aplicada na área, em função das grades seriam: 2.909, 2.670 e 2.856 kg ha⁻¹. Apresentando variações de 9 a 7% comparando-se a menor dose (grade 11 pontos) com as doses para as grades de 22 e 6 pontos respectivamente. Seguindo a fórmula de necessidade de calcário de Raij et al. (1997) e considerando um calcário de PRNT 100%, haveria alterações nas recomendações em função das grades amostrais. Para a grade de 6 pontos de amostragem, a recomendação para toda área seria de dose homogênea de 600 kg ha⁻¹. Já para as grades de 22 e 11 pontos haveria modificações significativas, pois na grade mais densa a recomendação seria de até 1 t ha⁻¹ de calcário em 81% da área, e no restante de dose até 1,2 t ha⁻¹. As doses calculadas a partir da grade de 11 pontos, em 60% da área seria aplicada dose de calcário de 1,2 t ha⁻¹.

4. Conclusões

Os mapas de interpretação de melhor qualidade para a área específica estudada foram os obtidos com a grade de amostragem de 11 pontos e com o método da krigagem.

Agradecimentos

À APAgri no auxílio no estabelecimento das grades de amostragem e o International Potash Institute – IPI no apoio financeiro à condução do trabalho.

Referências

- BERNARDI, A. C. C.; BETTIOL, G. M.; INAMASU, R. Y.; RABELLO, L. M. Avaliação da produção e propriedades químicas espacializadas e da calagem e adubação a taxas variadas em lavoura de milho para silagem em São Carlos, SP. In: INAMASU, R. Y.; NAIME, J. M.; RESENDE, A. V.; BASSOI, L. H.; BERNARDI, A. C. C. (Ed.). Agricultura de precisão: um novo olhar. São Carlos, SP: Embrapa Instrumentação, 2011. p. 176-183.
- BERNARDI, A. C. C.; INAMASU, R. Y. Adoção da agricultura de precisão no Brasil. In: BERNARDI, A. C. C.; NAIME, J. M.; RESENDE, A. V.; BASSOI, L. H.; INAMASU, R. Y. (Ed.). Agricultura de precisão: resultados de um novo olhar. Brasília, DF: Embrapa, 2014. p. 559-577.
- CALDERANO FILHO, B.; SANTOS, H. G.; FONSECA, O. O. M.; SANTOS, R. D.; PRIMAVESI, O.; PRIMAVESI, A. C. Os solos da fazenda Cachim. Rio de Janeiro: EMBRAPA-CNPS, 1998. 95 p. (EMBRAPA-CNPS. Boletim de Pesquisa, 7).
- CAMBARDELLA, C. A.; KARLEN, D. L. Spatial analysis of soil fertility parameters. Precision Agriculture, v.1, p.5-14, 1999.
- CAMBARDELLA, C. A.; MOORMAN, T. B.; NOVAK, J. M.; PARKIN, T. B.; KARLEN, D. L.; TURCO, R. F.; KONOPKA, A. E. Field-scale variability of soil properties in central Iowa soils. Soil Science Society of America Journal, v. 58, n. 5, p. 1501-1511, 1994.
- ESRI (Environmental Systems Research Institute) Inc., ArcGIS® 10.1: getting started with ArcGIS. Redlands, ESRI. 2009.
- LARK, R. M., Optimized spatial sampling of soil for estimation of the variogram by maximum likelihood. Geoderma, v.105, p.49-80, 2002.
- MCBRATNEY, A.; WHELAN, B.; ANCEV, T.; BOUMA, J. Future directions of Precision Agriculture. Precision Agriculture, v.6, p.7-23, 2005.
- MINASNY, B.; MCBRATNEY, A.B.; WHELAN, B.M. 2005. VESPER version 1.62. Australian Centre for Precision Agriculture, McMillan Building A05, The University of Sydney, NSW 2006. Disponível em: <http://www.usyd.edu.au/su/agric/acpa>. Consultado em 22 julho 2010.
- RAIJ, B.; CANTARELLA, H.; QUAGGIO, J. A.; FURLANI, A. M. C. Recomendações de adubação e calagem para o Estado de São Paulo. 2. Ed. Campinas: Instituto Agrônomo de Campinas, Fundação IAC, 1997. 285 p. (Instituto Agrônomo de Campinas. Boletim Técnico, 100).
- TRANGMAR, B. B.; YOST, R. S.; UEHARA, G. Application of geostatistics to spatial studies of soil properties. Advances in Agronomy, v. 38, p. 45-94, 1985.
- VAN GROENIGEN, J.W.; SIDERIUS, W.; STEIN, A. Constrained optimisation of soil sampling for minimisation of the kriging variance. Geoderma, v.87, p.239-259, 1999.
- WEBSTER, R.; OLIVER, M.A. Statistical methods in soil and land resource survey. Oxford: Oxford University Press, 1990. 316p.



ANÁLISE DE SOLOS UTILIZANDO TÉCNICAS FOTÔNICAS VISANDO O DESENVOLVIMENTO DE EQUIPAMENTOS PORTÁTEIS PARA MEDIDAS *IN SITU*.

J.S. Cabral¹, G. Nicolodelli², C. Carvalho³, B.S. Marangoni⁴, J.E. Corá⁵, D.M.B.P.C. Milori⁶

- (1) Universidade Federal de Uberlândia - INFIS, Av. João Naves de Ávila, 2121, 38408-100, Uberlândia, MG, jaderse@infis.ufu.br
(2) Embrapa Instrumentação, Rua XV de Novembro, 1,452, 13560-970, São Carlos, SP, nicolodelli@hotmail.com
(3) Embrapa Instrumentação, Rua XV de Novembro, 1,452, 13560-970, São Carlos, SP, camilamc.mila@gmail.com
(4) Universidade Federal de São Carlos, Rodovia Washington Luís, Km 235 - SP 310, 13565-905, São Carlos, SP, marangoni@ufscar.br
(5) Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho" - UNESP, Via de Acesso prof. Paulo Donato, s/n, 14884-900, Jaboticabal, SP, cora@fcav.unesp.br
(6) Embrapa Instrumentação, Rua XV de Novembro, 1,452, 13560-970, São Carlos, SP, debora.milori@embrapa.br

Resumo: O Brasil é o maior produtor mundial de cana-de-açúcar, consequentemente, é líder na produção de bioetanol, uma energia limpa e renovável que se encaixa no modelo de economia sustentável tão discutido e buscado por nossa sociedade. Nosso estado de São Paulo concentra 60% desta produção nacional, representando uma fatia considerável na escala de produção mundial. Todo esse potencial econômico é acompanhado de perto pela comunidade científica, que desenvolve inúmeras pesquisas buscando uma melhora na eficiência de produção e uma redução dos impactos ambientais causados pelo plantio. Entretanto, o estudo de solos das áreas de plantio necessita de resultados a respeito dos teores e formas estruturais da matéria orgânica (MO), bem como da dependência do acúmulo de carbono no solo de acordo com o tipo de manejo do mesmo. É neste contexto que está fundamentado o presente trabalho, que tem como objetivo empregar técnicas fotônicas, com potencial de portabilidade para análise *in situ*, no estudo do solo utilizado no plantio de cana-de-açúcar, considerando-se os diferentes tipos de manejo. Neste trabalho, apresentaremos a montagem do sistema LIBS (Laser Induced Breakdown Spectroscopy) duplo pulso e as melhorias obtidas nos espectros LIBS de amostras de solo de cana-de-açúcar para diferentes tipos de manejo.

Palavras-chave: LIBS, cana-de-açúcar, tipos de manejo, duplo pulso.

SOILS ANALYSIS USING PHOTONIC TECHNIQUES FOR THE DEVELOPMENT OF PORTABLE EQUIPMENT FOR *IN SITU* MEASUREMENTS

Abstract: Brazil is the largest producer of cane sugar, consequently, is a leading producer of bioethanol, a clean and renewable energy that fits into the sustainable economy model as discussed and pursued by our society. Our state of São Paulo concentrates 60% of national production, representing a considerable share in the range of world production. All this economic potential is closely monitored by the scientific community, which develops numerous studies seeking an improvement in production efficiency and a reduction of environmental impacts caused by the planting. However, the study of soils in plantation areas need results about the contents and structural forms of organic matter (OM) as well as the dependence of the accumulation of carbon in the soil according to the type of the same management. It is the context that the present work is based, which aims to employ photonic techniques, with potential portability for *in situ* analysis, for the soil's study used in sugar cane's planting, considering the different types of management. In this work, we present the assembly of the double-pulse LIBS (Laser Induced Breakdown Spectroscopy) system and the improvements obtained in the LIBS spectra of soil samples from cane sugar to different types of management.

Keywords: LIBS, cane sugar, types of management, double pulse

1. Introdução

O solo é o maior reservatório de carbono terrestre. Estima-se que ele armazene em torno do dobro da quantidade de carbono quando comparado com a atmosfera e a biomassa vegetal. O manejo do solo pode torná-lo

dreno ou fonte de carbono para atmosfera e, portanto seu papel no ciclo de carbono é de fundamental importância nos estudos de cenários futuros visando mudanças climáticas globais. Face ao exposto, a estimativa dos estoques de carbono nos solos e a avaliação de seu comportamento dinâmico sob diferentes usos do solo e cenários climáticos é um domínio de pesquisa em plena expansão. Cientistas que trabalham com inventários e estoques de carbono no solo, modelagem e previsão de cenários frente às mudanças climáticas globais têm forte interesse em uma instrumentação que determine que forma rápida o conteúdo de carbono e sua qualidade (estrutura química). Além disso, pesquisadores que atuam na avaliação de manejo de solos sob atividades agropecuárias têm interesse neste tipo de instrumentação para o desenvolvimento da agricultura de baixo carbono. Podemos mencionar o Projeto ABC, Agricultura de Baixo Carbono, onde a Confederação da Agricultura e Pecuária do Brasil (CNA) em parceria com a Embaixada Britânica e com o apoio do Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA), da Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (Embrapa) e do Banco do Brasil realiza política de capacitação e disseminação da prática de agricultura de baixa emissão de carbono (CO₂).

Neste trabalho, apresentaremos a montagem do sistema LIBS duplo pulso e as melhorias obtidas nos espectros LIBS de amostras de solo de cana-de-açúcar para diferentes tipos de manejo.

2. Materiais e Métodos

2.1. Descrição da espectroscopia LIBS

A técnica LIBS é um tipo de espectrometria de emissão atômica que utiliza a geração de plasma através de pulsos curtos de alta potência de um laser. A duração do pulso de laser é tipicamente de nanossegundos (ns), entretanto existem experimentos que utilizam laser de picossegundos (ps) e femtossegundos (fs) (MIZIOLEK, PALLESCHI e SCHECHTER, 2006). A focalização do feixe laser de alta potência na amostra (~GW/cm²) provoca a ablação de uma pequena porção da matéria, da ordem de nanogramas, a qual gera uma pluma de plasma a uma temperatura superior a 50.000 K. Nessa temperatura, o material se dissocia em íons e átomos excitados, emitindo um contínuo de radiação, o que não é útil para a caracterização de materiais. Devido à alta velocidade dos elementos no plasma, ocorre uma expansão supersônica e adiabática, resfriando o plasma para um valor entre 5.000 K e 15.000 K em aproximadamente 1 - 2 µs, onde é possível medir as linhas de emissão atômica/iônica e identificar os elementos presentes. O tempo necessário entre o pulso de ablação e a aquisição da radiação pode variar entre 1 a 10 µs.

2.2. Sistema LIBS duplo pulso

O sistema LIBS duplo pulso é composto por duas fontes de excitação, uma no infravermelho, em 1064 nm e outra no verde, em 532 nm. O pulso de 1064 nm possui energia máxima de 75 mJ, largura de 6 ns e é gerado pelo laser *Q-switch* de Nd:YAG Ultra, da fabricante Quantel. Já o pulso de 532 nm possui energia máxima de 180 mJ, largura de 4 ns e é gerado pelo laser *Q-switch* de Nd:YAG Brillant, da fabricante Quantel acoplado a um módulo de geração de segundo harmônico. O miniespectrômetro utilizado foi o EPP2000, modelo LSR4, da fabricante Stellarnet, com resolução de 0,4 nm, na faixa de 190 a 400 nm,

2.3. Preparo de amostras utilizadas

As amostras de solo utilizadas pertenciam a quatro tipos diferentes de manejo de solo da cultura de cana-de-açúcar: i) cana crua (CC); ii) cana queimada (CQ); iii) cana crua com adição de cinzas e iv) cana crua com adição de torta de filtro.

As amostras de cana crua (CC) e cana queimada (CQ) foram obtidas em uma fazenda de produção comercial de cana-de-açúcar (SP81-3250), localizada na cidade de Mococa, SP. O solo foi classificado como Argissolo Vermelho-Amarelo, sem mudança estrutural abrupta (EMBRAPA, 2006). A região da coleta era composta de solos pertencentes a dois talhões vizinhos com diferentes históricos de manejo: cana crua (CC), com histórico de cinco anos de colheita mecanizada com resíduos da cultura deixado sobre a superfície do solo; cana queimada (CQ), com histórico de cinco anos de queima e colheita manual da cultura. Essa região era formada por sete linhas de plantio, com 1,5 m de espaçamento entre as linhas e 12 m de comprimento.

Já as amostras com adição de cinzas e torta de filtro também foram obtidas de uma fazenda comercial localizado no município de Itajobi-SP. O solo foi classificado como Latossolo Vermelho-Amarelo (EMBRAPA, 2006). As adições de cinzas e torta de filtro foram realizadas em duas dosagens: i) 0 Mg/ha e ii) 40 Mg/ha. A aplicação em cobertura foi realizada em cana - soca de 2º corte. Os tratamentos culturais (adubação, controle de daninhas) seguiram recomendações técnicas para a cultura. A região de coleta era constituída por oito linhas da cultura de 15 m de comprimento, espaçadas por 1,5 m, totalizando 180 m².

No total, temos 14 amostras diferentes, sendo três de cana crua (CC), três de cana queimada (CQ), quatro com doses de cinza e quatro com doses de torta de filtro. Todas as amostras foram peneiradas para remoção de raízes e sujeiras e moídas para obtenção de partículas menores que 0,15 mm. Em seguida, pastilhas homogêneas destas amostras foram preparadas usando uma prensa hidráulica de pressão de $2,72 \times 10^7$ Pa por aproximadamente 30 s.

3. Resultados e Discussão

O primeiro resultado que apresentamos, Figura 1, é o aumento de sensibilidade proporcionado pelo sistema LIBS Duplo pulso quando comparado ao sistema LIBS pulso único. Observe que o espectro LIBS obtido no sistema duplo pulso, em vermelho, é mais intenso que o espectro obtido com apenas um pulso no infravermelho, lembrando que em ambas as medidas a energia total foi mantida constante em 100 mJ. Logo, de modo geral o sistema LIBS duplo pulso aumenta a sensibilidade do sinal para estas amostras de solo.

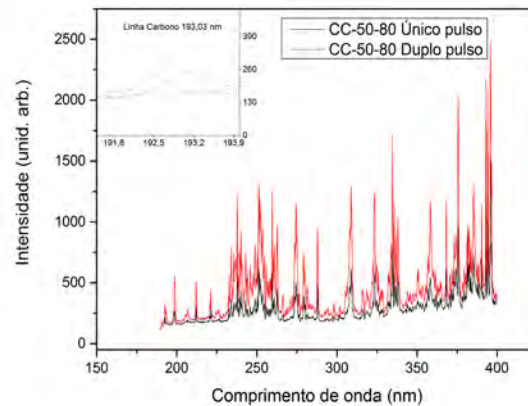


Figura 1. Comparação entre os espectros LIBS duplo pulso (em vermelho) e LIBS único pulso (em preto). No gráfico inset, destacamos a região do pico de 193,03 nm do carbono.

Após uma média de 15 espectros obtidos para cada amostra (pastilha), realizamos a quantificação do carbono presente em cada amostra. O método utilizado para a quantificação de carbono utiliza a área de seu pico de emissão 193,03 nm. Abaixo, a figura 2 ilustra a quantificação de carbono (área do pico em 193,03 nm) para as 14 amostras de solo obtidas através do LIBS duplo pulso e do LIBS pulso único.

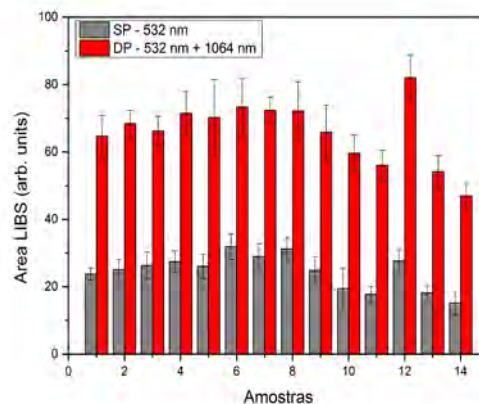


Figura 2. Quantificação de carbono. Em vermelho, temos o sinal obtido a partir do LIBS duplo pulso e em cinza, o obtido a partir do LIBS único pulso.

4. Conclusões

Nossas primeiras conclusões, neste trabalho, foram que nestas medidas preliminares, não observamos uma mudança significativa de carbono com relação ao tipo de manejo utilizado, figura 2. O que notamos é um volume maior de carbono na camada superficial, profundidade de 0-5 cm, quanto no manejo de cana crua (amostra 9), quanto no manejo de cana queimada (amostra 12). Em camadas mais profundas, esse volume sofre uma redução, observada nas amostras 10 e 11 (CC) e nas amostras 13 e 14 (CQ). Esse estudo da dinâmica do carbono, em diferentes manejos, continua sendo investigado para uma melhor compreensão dos fenômenos, uma vez que o novo sistema montagem, LIBS duplo pulso, possibilita uma maior sensibilidade do sinal, levando a uma maior acurácia das medidas.

Agradecimentos

Agradecemos a FAPEMIG, ao CNPq (projetos nº 403405/2013 e 479994/2013-7), à Fapesp (CE-POF - projeto nº 2013/07276-1, projeto nº 2012/22196-1 e projeto nº 2012/24349-0) e à Embrapa (projetos 03.11.09.013.00.00 e 04.11.10.004.00.06.02) pelo apoio financeiro.

Referências

- FORTES, F. J. et al. Laser-induced breakdown spectroscopy. *Analytical chemistry*, v. 85, n. 2, p. 640–69, doi:10.1021/ac303220r, 2013.
- HAHN, D. e OMENETTO, N. breakdown spectroscopy (LIBS), part I: review of basic diagnostics and plasma-particle interactions: still-challenging issues within the analytical plasma community. *Applied spectroscopy*, v. 64, n. 12, p. 335–66, doi:10.1366/000370210793561691, 2010.
- HAHN, D. W. e OMENETTO, N. Laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS), part II: review of instrumental and methodological approaches to material analysis and applications to different fields. *Applied spectroscopy*, v. 66, n. 4, p. 347–419, doi:10.1366/11-06574, 2012.
- MIZIOLEK, A. W.; PALLESCHI, V. e SCHECHTER, I. *Laser Induced Breakdown Spectroscopy*. Illustrate ed. Cambridge: Cambridge University Press, 2006. p. 620
- PISCITELLI, V. S. et al. Double pulse laser induced breakdown spectroscopy: Experimental study of lead emission intensity dependence on the wavelengths and sample matrix. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, v. 64, n. 2, p. 147–154, doi:10.1016/j.sab.2008.11.008, 2009.
- RASHID, B. et al. A comparative study of single and double pulse of laser induced breakdown spectroscopy of silver. *Physics of Plasma*, v. 18, n. 073301, 2011.
- SANTOS, D. et al. Laser-induced breakdown spectroscopy for analysis of plant materials: A review. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, v. 71-72, p. 3–13, doi:10.1016/j.sab.2012.05.005, 2012.
- SCOTT, R. H. e STRASHEIM, A. Laser-induced plasmas for analytical spectroscopy. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, v. 25, p. 311–332, 1970.
- ST-ONGE, L.; DETALLE, V. e SABSABI, M. Enhanced laser-induced breakdown spectroscopy using the combination of fourth-harmonic and fundamental Nd:YAG laser pulses. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, v. 57, n. 1, p. 121–135, doi:10.1016/S0584-8547(01)00358-5, 2002.



MÉTODO PARA IDENTIFICAR TENDÊNCIAS DE ASSOCIAÇÕES ENTRE A PRODUTIVIDADE E ATRIBUTOS FÍSICOS E QUÍMICOS DO SOLO COM BASE EM ANÁLISE DE COMPONENTES PRINCIPAIS E GEOESTATÍSTICA

P.E. Cruvinel¹, J.M.G. Beraldo^{1,2}, M.M. Foschini¹, L.M. Rabello¹, W. Barioni-Junior³

(1) Embrapa Instrumentação, Rua XV de Novembro, 1452, 13560-970, São Carlos, SP, paulo.cruvinel@embrapa.br, milene.foschini@embrapa.br, ladislau.rabello@embrapa.br

(2) Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de São Paulo/Pós Doutorado na Embrapa Instrumentação, IFSP, Rua Stéfano D'Avassi 625, CEP 15991-502, Matão, SP, jmgberaldo@ifsp.edu.br

(3) Embrapa Pecuária Sudeste, Rodovia Washington Luiz, km 234, 13560-970, São Carlos, SP, waldomiro.junior@embrapa.br

Resumo: A análise espacial pode fornecer subsídios para identificar as relações da produtividade de uma cultura com atributos químicos e suas relações com a condutividade elétrica aparente do solo. Neste trabalho é apresentado um método para indicar as principais contribuições de atributos químicos e da condutividade elétrica aparente do solo com a matéria seca de uma cultura de milho. O experimento de validação foi conduzido na Embrapa Pecuária Sudeste, São Carlos, SP, onde foram coletadas amostras deformadas de solo seguindo uma grade amostral geo-referenciada com intervalo regular de 13 m, na camada de 0-0,1 m. Foram realizadas medidas da condutividade elétrica nas áreas de estudo e as amostras de solo coletadas foram preparadas e submetidas às análises químicas para fins de fertilidade. Também, foi avaliada a matéria seca de milho. Foi observada uma variação na produtividade de milho, apresentando regiões de alta e de baixa produtividade. Usando análise de componentes principais (ACP) foi possível identificar tendências de relações dos atributos do solo com a produtividade. Em seguida, tomando por base a geoestatística (GE), foi possível realizar a análise espacial dos atributos mais relevantes para ganhos de produtividade, o que proporcionou a minimização de esforços para a viabilização da fertilização em taxa variável.

Palavras-chave: produtividade, agricultura de precisão, irrigação, análise multivariada, geo-estatística, plantio direto.

METHOD FOR IDENTIFYING TRENDS OF ASSOCIATIONS BETWEEN PRODUCTIVITY AND SOIL ATTRIBUTES (PHYSICAL AND CHEMICAL) BASED ON THE PRINCIPAL COMPONENTS AND GEO-STATISTICAL ANALYSIS

Abstract: A spatial analysis can provide input to identify the relationship of productivity of a crop with chemical attributes and their relationships with the apparent soil electrical conductivity. This paper presents a method to indicate the main contributions of chemical properties and apparent soil electrical conductivity with the dry matter of a culture of corn. The validation experiment was conducted at Embrapa Cattle Southeast, São Carlos, SP, where deformed samples of soil were collected following a geo-referenced with regular interval of 13 m in the 0-0.1 m layer sampling grid. Measurements of electrical conductivity in the study areas and soil samples collected were prepared and were taken for chemical analysis for the purposes of fertility. The dry matter of maize was also evaluated. A variation in corn yield was observed, with regions of high and low productivity. Using principal component analysis (PCA) was possible to identify trends of soil attributes and relationships with productivity. Then, based on geostatistics (GE), it was possible to conduct the spatial analysis of the most relevant attributes for productivity gains, which provided the minimization efforts for the feasibility of variable rate fertilization.

Keywords: crop-yield, precision agriculture, irrigation, multivariate analysis, no-tillage system.

1. Introdução

Um dos principais desafios da agricultura atual, em nível mundial, é a produção de alimentos que possam proporcionar uma adequada segurança alimentar. Porém, para se obter ganhos de produtividade se faz necessário, dentre as várias ações associadas a gestão do território, de adequar práticas de manejo, cuidar dos recursos hídricos e adequar a fertilização dos solos. Um dos problemas atuais refere-se, por exemplo, à falta de recursos hídricos. Na agricultura esse impacto poderá influenciar o uso de água de baixa qualidade para irrigação e associado com o manejo inadequado do solo, como a aplicação de quantidades excessivas de fertilizantes, assim como à drenagem deficiente poderá levar à salinidade do solo.

A salinização do solo pode causar a desestruturação, aumento da densidade aparente e da retenção de água do solo, diminuição da condutividade hidráulica, redução da infiltração de água pelo excesso de íons sódicos e diminuição da fertilidade. A medida do grau de dificuldade que um determinado material impõe à passagem de uma dada corrente elétrica é denominada de resistividade elétrica. O inverso da resistividade elétrica, ou seja, a facilidade com que a corrente elétrica passa através de determinado material é denominado de condutividade elétrica. A determinação da resistividade é conseguida fazendo-se circular um determinado valor de corrente entre dois eletrodos, um de emissão e outro de recepção, espaçados de uma certa distância fixa, onde então é medida a diferença de potencial, resultando em um valor médio de resistividade na região da medida (CRUVINEL et al., 1998).

Verifica-se que a CEa apresenta uma relação com os atributos do solo, como a textura, umidade e presença de sais, nesse sentido, a avaliação da variabilidade espacial da CEa pode fornecer subsídios para identificar zonas homogêneas de manejo e suas relações com a produtividade agrícola. Assim o mapeamento da CEa em conjunto com os atributos químicos do solo pode contribuir para orientar ganhos de produtividade.

Neste trabalho é apresentado um método para identificar tendências de associações entre a produtividade e atributos físicos e químicos do solo com base em análise de componentes principais e geo-estatística.

2. Materiais e Métodos

A área experimental está localizada na Fazenda Canchim, sede da Embrapa Pecuária Sudeste, situada no município de São Carlos, SP. Foram realizadas amostragens de solo em duas áreas na camada de 0,00-0,10 m, sendo em grade regular e com intervalo regular de 13 m de distância entre os pontos, totalizando 60 amostras por área. Os pontos de amostragem e o perímetro da área experimental foram geo-referenciados.

As amostras de solo foram preparadas e submetidas às análises químicas para fins de fertilidade, segundo métodos descritos por RAIJ et al. (2001). Foram determinados os valores de pH em CaCl_2 , teores de matéria orgânica (M.O.), Fósforo (P), Potássio (K), Cálcio (Ca), Magnésio (Mg), Hidrogênio + Alumínio (H+Al), Alumínio (Al^{3+}), Sulfato (S-SO_4), Sódio (Na), Cobre (Cu), Ferro (Fe), Zinco (Zn), Manganês (Mn) e Boro (B). A biomassa fresca de milho para silagem foi avaliada em abril de 2013, quando a cultura atingiu o ponto de colheita correspondente à fase de grão farináceo (matéria seca entre 28 e 35%).

O sensor utilizado na avaliação da CEa foi o sensor de condutividade elétrica por contato direto (VERIS Soil EC 3100, Veris Technologies, Inc, Salina, Kansas, USA). A profundidade de medida é baseada no espaçamento dos discos, foi utilizado os dados do par central de discos que mede a diferença de potencial na camada de 0,0 e 0,30 m.

O método para identificar tendências de associações entre a produtividade e atributos físicos e químicos do solo toma por base a coleta de amostras nas áreas de interesse, as análises químicas e a análise da condutividade elétrica e da matéria seca do milho para em seguida utilizar a análise de componentes principais, seguida por uma análise geo-estatística com a construção dos semivariogramas e posterior krigeagem. Assim, se buscar conhecer os mapas mais relevantes das variáveis com maior tendência de associação com a produtividade.

Para analisar a estrutura de correlação foram consideradas 17 variáveis e foi utilizada a Análise de Componentes Principais (ACP). Considerou-se na ACP os dados observados em duas áreas (A e B) em conjunto, totalizando 120 pontos. As variáveis foram padronizadas previamente, em função de suas diferentes escalas. A seleção dos componentes foi realizada de acordo com o critério de Kaiser, assim apenas os componentes com autovalores superiores a 1 foram considerados. As cargas fatoriais acima de 0,5 foram avaliadas como significativas (HAIR et al., 2005). As análises estatísticas foram realizadas no software STATISTICA versão 7.0 (STATSOFT, 2004). Para estimar a dependência espacial entre as amostras, utilizou-se modelos de semivariogramas estimados com o programa GS+ (ROBERTSON, 2004) e posteriormente foi realizada a interpolação dos dados utilizando a krigeagem.

3. Resultados e Discussão

O processamento da análise de componentes principais pode ter partida na matriz de variâncias e covariâncias ou na matriz de correlação. Se for feita a opção pela matriz de correlação, é aconselhável estabelecer o limite mínimo de 1,0 unidades para a extração dos autovalores. A Tabela 1 apresenta, para o estudo de caso considerado, médias, erro padrão dos atributos e cargas fatoriais dos componentes 1 e 2.

A Figura 1 ilustra em (a) o mapa que representa as variáveis no plano formado pelos 2 primeiros componentes principais e em (b) o mapa representando os pontos nas áreas A e B que foram consideradas experimentalmente. No mapa apresentado na Figura 1, os 2 componentes (CP1 e CP2) explicaram 38% da variabilidade total. Observa-se que no quadrante II (Figura 1a) a alta produtividade está associada com os atributos Cobre (Cu), Manganês (Mn), CEa e M.O.. Neste quadrante está localizada a nuvem de pontos da área A (Figura 1b) com uma produtividade média de 17,8 toneladas, contra 12,8 toneladas da área B. No quadrante III encontram-se os teores de Cálcio (Ca), Magnésio (Mg), pH e Sódio (Na), se contrapondo aos teores de H+Al e Alumínio (Al), localizados no quadrante I. Esta relação evidencia uma contraposição da acidez do solo com as bases do solo. O fósforo (P) e o potássio (K) estão localizados na região central, não se mostraram associados à produtividade por estarem relacionados ao manejo exigido pela cultura, através da adubação de plantio com estes macronutrientes.

Logo, frente a este cenário de realidades para este estudo de caso, uma vez que a alta produtividade está associada com os atributos Cu, Mn, CEa e M.O., são consideradas as construções dos semivariogramas para estes atributos (Figura 2).

A distribuição espacial dos atributos de solo e planta indicam maiores teores dos atributos químicos do solo, CEa e matéria seca de milho na área A, como era esperado em função dos valores medidos (Figura 3).

Tabela 1. Médias, erro padrão (EP) dos atributos do solo e cargas fatoriais dos componentes 1 e 2.

Variável	Área A		Área B		CP1	CP2
	Média	EP	Média	EP		
pH	5,35	0,03	5,23	0,05	-0,88	-0,22
M.O.	27,02	0,47	24,57	0,42	-0,37	0,44
P	26,42	1,54	27,47	1,01	-0,12	0,01
K	2,28	0,11	2,72	0,12	-0,01	-0,20
Ca	28,67	1,42	26,95	1,17	-0,69	-0,09
Mg	8,95	0,36	9,60	0,45	-0,64	-0,25
H+Al	25,95	0,73	25,90	0,72	0,82	0,35
Al	0,28	0,10	0,65	0,10	0,77	0,08
SSO4	5,90	0,25	5,63	0,22	0,18	0,19
Na	0,47	0,01	0,41	0,03	-0,55	-0,04
Cu	2,40	0,10	1,17	0,03	-0,34	0,73
Fe	34,70	1,28	33,33	1,20	0,22	0,44
Zn	3,89	0,25	4,28	0,29	0,15	-0,02
Mn	5,86	0,28	2,45	0,09	-0,23	0,86
B	0,50	0,01	0,48	0,01	0,08	0,17
CE	1,20	0,13	0,41	0,04	-0,19	0,52
Produtividade	17.818,73	267,35	12.824,23	322,87	-0,37	0,59

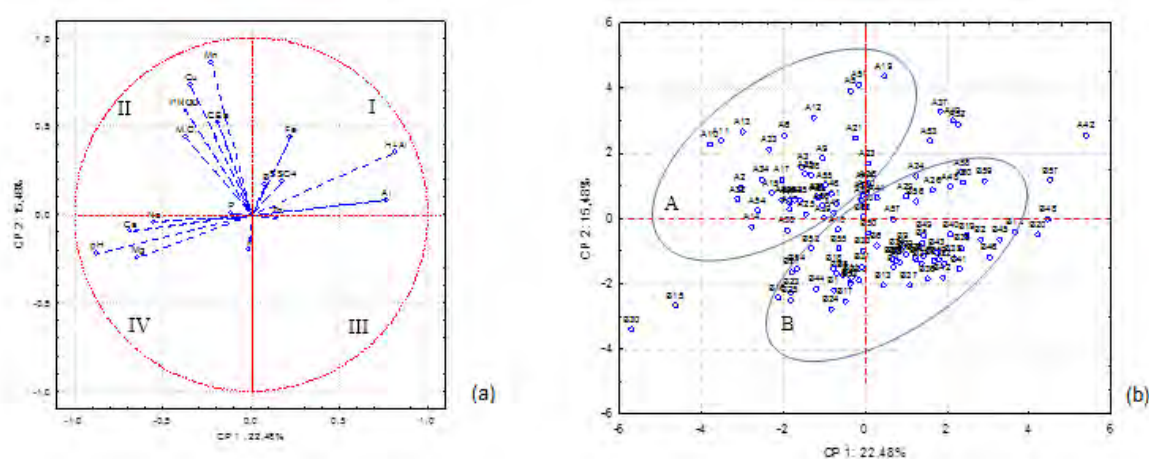


Figura 1. (a) Mapa representando as variáveis no plano formado pelos 2 primeiros componentes. (b) Mapa representando os pontos nas áreas A e B.

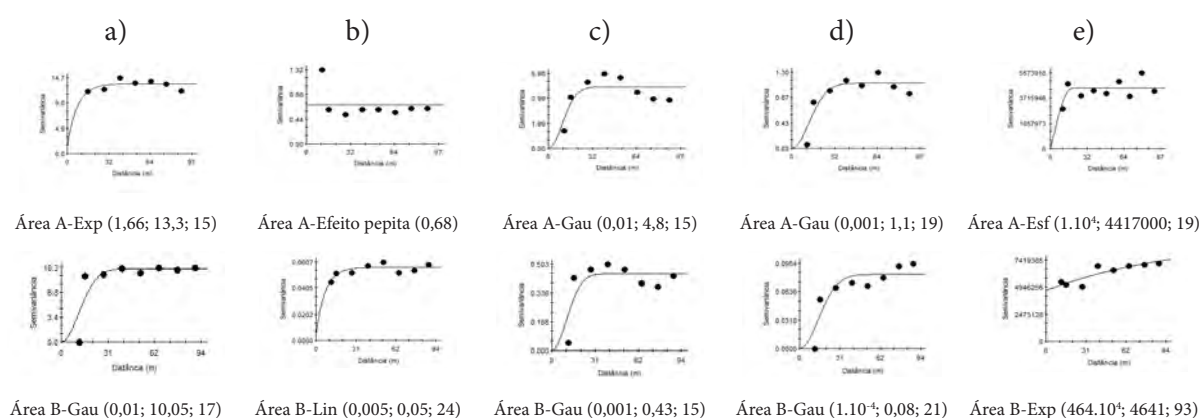


Figura 2. Semivariogramas: matéria orgânica (a), Cu (b), Mn (c), CEa (d), matéria seca de milho (e). Exp: Exponencial; Esf: Esférico; Gau: Gaussiano; Parâmetros do modelo (C_0 : efeito pepita, C_1 : variância estrutural, A: alcance (m)).

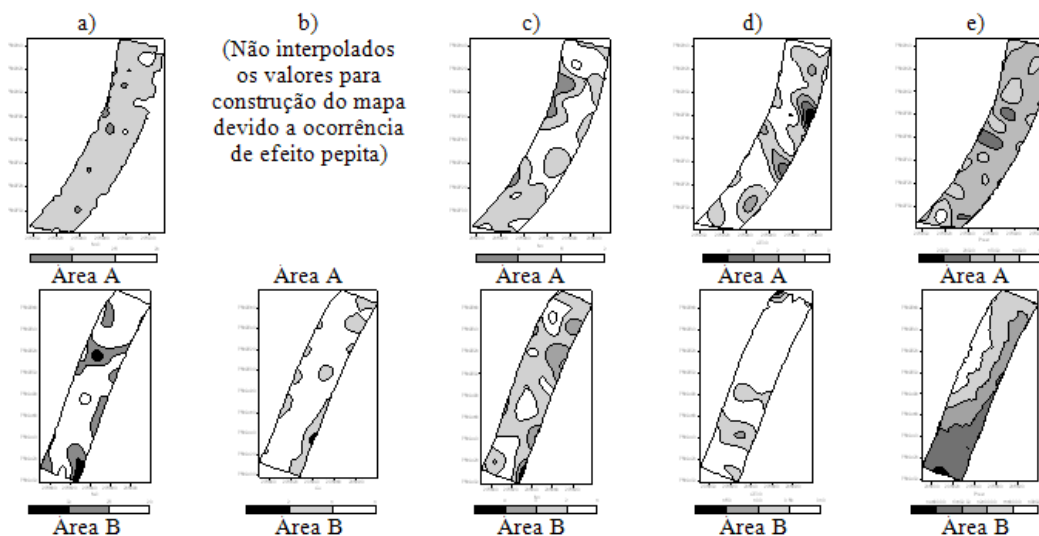


Figura 3. Mapas interpolados das áreas A e B dos valores de matéria orgânica (a), cobre (b), mangânes (c), CEA (d) e matéria seca de milho (e). Não foi realizada a Krigagem para os teores de cobre para o mapa da área A.

4. Conclusões

A matéria seca produzida de milho teve uma variação de 28% entre as áreas estudadas. Os mapas dos atributos químicos do solo, condutividade elétrica aparente do solo e matéria seca de milho possibilitaram identificar duas sub-regiões distintas na área estudada. Com os resultados obtidos verificou-se a viabilidade de realizar o manejo específico, como a aplicação de fertilizantes em taxa variada, e também realizar um diagnóstico espacializado da fertilidade do solo baseado na produtividade.

Agradecimentos

Ao projeto em rede do MP1 em Agricultura de Precisão, à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) e aos Técnicos Pedro Fernandes Bomfim e Marcos Rogério de Sousa pela cooperação nos trabalhos de campo e laboratório.

Referências

- CRUVINEL, P. E.; RABELLO, L. M.; MASCARENHAS, S.; ALTAFIM, R. A. C.; GIGANTE, G. E.; STADERINI, E. M.; CESARIO, R. Tomografia por impedância elétrica e seus possíveis usos na agropecuária. Embrapa Instrumentação Agropecuária: São Carlos, p.1-8, 1998. (Pesquisa em Andamento, 26).
- HAIR, J. R.; JOSEPH, F.; ANDERSON, R. E.; TATHAM, R. L.; BLACK, W. C. Análise Multivariada de Dados. Porto Alegre: Bookman, 2005.
- RAIJ, B. van; ANDRADE, J. C.; CANTARELLA, H.; QUAGGIO, J. A. Análise química para avaliação da fertilidade de solos tropicais. Campinas Instituto Agrônomo, 2001. 285p.
- ROBERTSON, G. P. Release 7. GS+: Geostatistics for the environmental sciences. Gamma Design Software. Plainwell, MI, 2004.
- VERIS TECHNOLOGIES. Disponível em: <<http://www.veristech.com>>. Acesso em: 3 abr. 2011.



IMAGENS ORBITAIS APLICADAS NA ANÁLISE TEMPORAL DO USO E OCUPAÇÃO DO SOLO NUMA MICROBACIA

T.T.A. Gobbi¹, S. Campos¹, F.L. Ribeiro¹

Faculdade de Ciências Agrônômicas, Rua José Barbosa de Barros, 290, 18610-307, Botucatu, SP,
ttagobbi@fca.unesp.br, seca@fca.unesp.br, flribeiro@yahoo.com

Resumo: O conhecimento da ocupação do solo quanto à sua natureza, localização, forma de ocorrência, mudanças ocorridas em determinados períodos, são de grande valia para a programação de atividades que visam ao desenvolvimento agrícola, econômico e social da região. Este trabalho objetivou identificar e quantificar a ocupação de solo da Microbacia do Córrego Petiço – Botucatu (SP), através do Sistema de Informações Geográficas IDRISI e dados do sensor Landsat 5 TM de 9 de junho de 1997 e 23 de outubro de 2006. Os resultados permitiram constatar que o eucalipto, devido a existência de grandes empresas reflorestadoras na microbacia, juntamente com as florestas eram predominantes na área, sendo o restante da área ocupada por pastagens, mostrando a vocação regional para agrosilvopastoril.

Palavras-chave: ocupação do solo, culturas e reflorestamento.

ORBITAL IMAGES APPLIED IN THE ANALYSIS OF THE USE AND OCCUPATION OF THE SOIL IN A WATERSHED

Abstract: The knowledge of the soil occupation for hisr nature, location, occurrence form, changes happened in certain periods, they are valuable for the programming of activities that you seek to the development agricultural, economical and social of the region. This work aimed at to identify and to quantify the soil occupation of Stream Petiço Watershed - Botucatu (SP), through the Geographical Information System IDRISI and sensor data Landsat 5 TM of 09/06/97 and 23/10/2006. The results allowed to verify that the eucalyptus, due to existence of great reforestation companies in the watershed, together with the forests they were predominant in the area, being the remaining of the busy area for pastures, proving the vocation of the area for agriculture, forestry and cattle.

Keywords: soil occupation, cultures and reforestation.

1. Introdução

O agravamento da crise econômica no meio rural, urge a necessidade de obter-se informações atualizadas e precisas sobre recursos naturais existentes nas propriedades agrícolas para fins de planejamento e controle das atividades desenvolvidas nas mesmas, tornando-se assim imprescindível para o manejo e gerenciamento dos recursos naturais. (HUMMES et al., 1999)

O conhecimento do uso do solo em um determinado local propicia um grande volume de informações sobre as ocupações de solo naquele momento, estas informações permitem o planejamento de atividades agrícolas e estruturação de obras, quer por entidades governamentais ou por instituições privadas. Podendo servir também para análises futuras para avaliar expansões de culturas.

As cartas temáticas geradas podem ser úteis no planejamento de amostragem de campo, no acompanhamento de propriedades agrícolas e florestais ou na avaliação de impacto ambiental resultante da instalação da agricultura e da silvicultura. No entanto, o usuário deve entender o significado deste ou daquele tratamento digital de imagens orbitais, refletindo sobre o tempo computacional, a complexidade e o nível de estratificação dos temas envolvidos na análise, a facilidade do manuseio de algoritmos e a oportunidade de transmitir conhecimentos, fazendo chegar na comunidade o retorno científico esperado e aplicável. (ASSAD; SANO, 1998)

Dentro deste contexto, neste trabalho objetivou-se identificar e quantificar a ocupação de solo da Microbacia do Córrego Petiço – Botucatu (SP), através do uso do Sistema de Informações Geográficas IDRISI.

2. Materiais e Métodos

Esta região está localizada no município de Botucatu-SP entre as coordenadas UTM 772,5 Km e 781,5 Km E, e 7.469 e 7.478 Km N, com uma área de 3.833,82 ha.

O clima da microbacia, segundo a classificação de Köppen, tipo Cfa, com clima temperado chuvoso e com a direção dos ventos predominantes Sudeste/Noroeste (SE/NW). De acordo com Martins (1989), a tempera-

tura média anual na região é de 20,2 °C, sendo as temperaturas médias dos meses mais quentes de 23,2 °C e dos meses mais frios de 16,9 °C.

Os Solos do Município (PIROLI, 2002) são derivados do arenito e do basalto, com o predomínio dos arenitos. Os principais são: Neossolos Quartzarênicos (RQ), Latossolos Vermelho-Amarelos (LVA), Neossolos Litólicos (RL) e Latossolos Vermelhos (LV).

Como fonte de dados foi utilizada a imagem de satélite nas bandas 3, 4 e 5, correspondentes às regiões do espectro visível, do infravermelho próximo e médio do Sensor TM, do LANDSAT 5, órbita 220, ponto 76, quadrante A, passagem de 9 de junho de 1997 e 23 de outubro de 2006, para elaboração da carta de uso da terra do Município de Botucatu.

O georreferenciamento da composição falsa cor foi realizado através do módulo *Reformat/Resample* do SIG – IDRISI. Os pontos de controle para o georreferenciamento foram obtidos nas cartas topográficas e confirmados “in loco” no campo com o GPS. Após o georreferenciamento, foi feito o recorte da área e demarcadas as áreas de treinamento sobre a imagem com o cursor e o mouse em vários locais, procurando-se abranger todas as variações de cada ocupação do solo.

Para o georreferenciamento das imagens digitais, utilizaram-se dois arquivos de pontos de controle. O primeiro foi criado usando a imagem digital e o outro, a carta topográfica. Os pontos de controle foram escolhidos de forma que cada um deles fosse facilmente identificado, tanto na imagem digital, como na carta topográfica. Foram determinadas as coordenadas de cada ponto e com estes dados foi feito um arquivo de correspondência, sendo colocado inicialmente as antigas coordenadas (carta topográfica) e em seguida, as novas coordenadas (imagem) para cada ponto escolhido, através do comando *Edit* do menu *Database Query*, presente no módulo *Analysis*, sendo criadas posteriormente as assinaturas pelo módulo *Makesig* e depois, a classificação supervisionada propriamente dita pelo método de Máxima Verossimilhança, através do módulo *Maxlike*.

A verificação do resultado da classificação foi avaliado estatisticamente através do Índice Kappa. O procedimento sugerido por EASTMANN (1999), inicialmente consistiu na geração de pontos aleatoriamente estratificados. O uso da terra no píxel referente à cada ponto foi identificado, sendo criado a seguir um arquivo de valores relacionado aos pontos amostrais da verdade terrestre. Estes dois arquivos foram associados e em seguida rasterizados, gerando uma imagem raster com a verdade terrestre. A seguir, através do módulo *Ermatt* analisou-se estatisticamente a classificação supervisionada confrontando-a com a imagem contendo a verdade terrestre com a imagem classificada do uso da terra. O resultado desta confrontação é uma matriz de erros e o Índice Kappa geral e por categoria.

As áreas dos usos das terras foram determinadas utilizando o comando *Area* do menu *Database Query*, pertencente ao módulo *Analysis*.

3. Resultados e Discussão

A cobertura vegetal sofre modificações constantes com a ação do ser humano, sendo mais intensa essa dinâmica nos solos com melhor fertilidade e de condições ecológicas mais propícias para a exploração agrícola. Contudo, com o aumento da densidade demográfica e o aperfeiçoamento das técnicas agrônômicas, os solos mais pobres também vêm sendo utilizados para atividades agropecuárias.

Os usos da terra (Figura 1 e Tabela 1), observados na imagem de satélite indicam que aproximadamente 3/5 da área de estudo era coberta por Eucalipto em 1997, comprovando a vocação regional para silvicultura (CAMPOS, 1993).

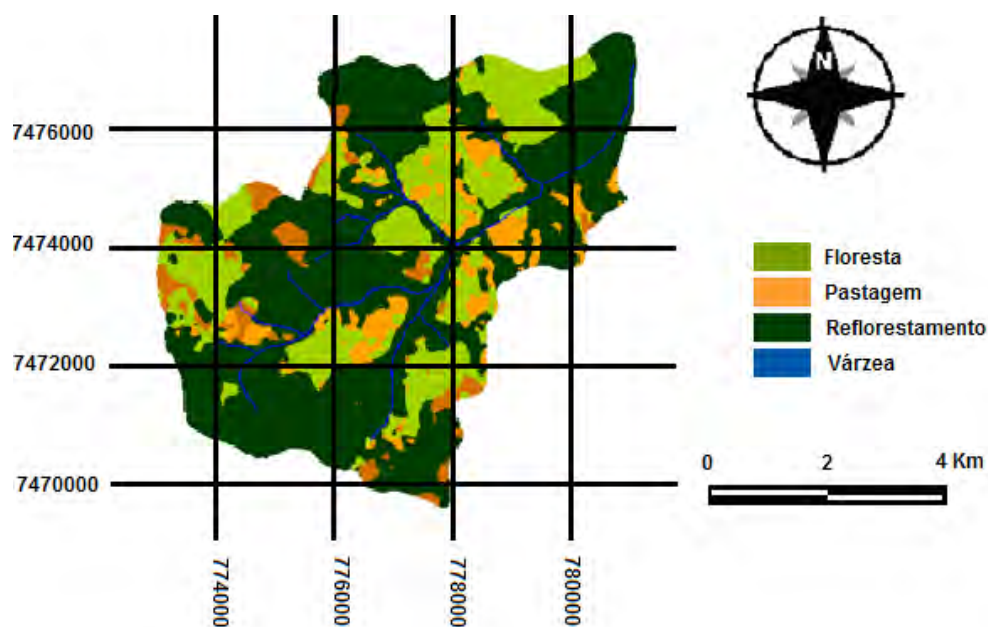


Figura 1. Ocupação do Solo da Microbacia do Córrego Petiço - Botucatu (SP) em 1997.

As florestas (Figura 2) predominantes em 2006 com 17,84% da área são formadas por vegetações arbóreas, ou seja, matas ciliares, cerrados e florestas propriamente ditas. Segundo o Código Florestal (1965) a reserva mínima de florestas deve ser de 20%. Assim, nota-se uma deficiência de florestamento da ordem de 2,16%.

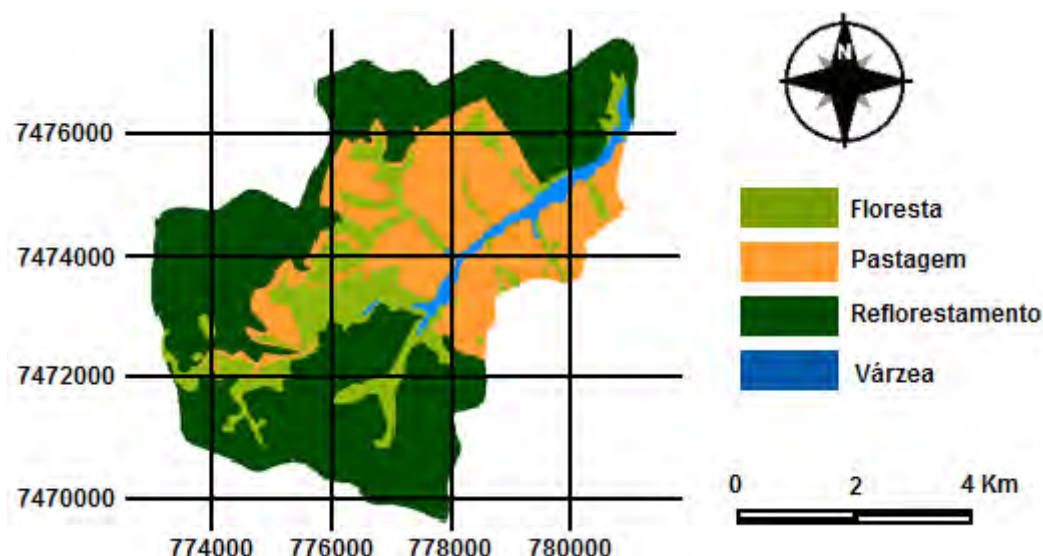


Figura 2. Ocupação do Solo da Microbacia do Córrego Petiço - Botucatu (SP) em 2006.

Os reflorestamentos por eucalipto decresceram no período 18,17%, ou seja, passaram a cobrir quase 50% da área. Estes apresentam grande importância econômica, fornecendo matéria-prima para as indústrias de beneficiamento de madeiras e de produtos derivados, como chapas de fibra, aglomerados e compensados. Esse uso da terra e as atividades derivadas vêm gerando muitos empregos e contribuindo para o desenvolvimento econômico e social dos municípios da região.

A cultura do eucalipto apresenta grande tendência de evolução na área de estudo (Figura 2 e Tabela 1), visto que encontram-se instaladas duas empresas de grande porte quais sejam Duratex e Eucatex, além de outras que utilizam áreas do município para o cultivo de reflorestamento.

Tabela 1. Ocupações do solo na Microbacia do Córrego Petiço Botucatu(SP), no período de 1997 a 2006.

Uso da Terra	Área e % de ocupação				% de redução (R) ou ampliação (A)
	1997		2006		
	ha	%	ha	%	
Reflorestamento	2056,71	60,34	1683,06	49,38	18,17 (R)
Florestas	811,56	23,80	608,16	17,84	25,06 (R)
Pastagens	360,47	10,58	1007,44	29,56	12,47 (A)
Solos expostos	179,81	5,28	-	-	100 (R)
Várzea	-	-	109,89	3,22	100 (A)
Total	3408,55	100	3408,55	100	

As pastagens, mesmo sendo mal conduzidas, foi a segunda cobertura vegetal mais predominante na área (29,56%), pois a pecuária bovina de leite tem uma certa predominância na região. De maneira geral, a pecuária na região é desenvolvida de forma extensiva com pastagens de baixa produtividade, pois os produtores não costumam efetuar correções de pH e adubação de manutenção nessa cobertura vegetal para melhorar a qualidade desse alimento animal. Como a conservação do solo é uma prática agrônômica mal utilizada pelos pecuaristas, os solos, que, por natureza, são pobres, acabam sofrendo com a ação das intempéries, acarretando em assoreamentos da microbacia, a diminuição da capacidade de suporte da vegetação para o gado e a conseqüente queda da produção leiteira.

A ocupação do solo (Tabela 1) no período estudado permitiu inferir que as pastagens que ocupavam quase 11% da área em 1997, sofreram uma ampliação de 12,47%, passando a ocupar aproximadamente 30%, em 2006, mostrando a importância da pecuária na região. Essa ampliação vem acontecendo por causa da redução das florestas e reflorestamento por eucalipto.

As coberturas vegetais, reflorestamento e florestas, sofreram uma redução, respectivamente, de 18,17% e 25,06% em relação à área total.

As florestas, muito importantes em termos de preservação ambiental (ROCHA, 1991), são fundamentais no controle de erosão e de enchentes, pois quando estão situadas em locais adequados são fundamentais na recarga do lençol freático. Essa classe de uso, composta por florestas primárias e secundárias e matas de galeria (matas ciliares), de maneira geral, ocorrem em pequenas áreas por toda a extensão do município, porém, com maior concentração nas áreas com relevo acentuado, onde as condições para mecanização são dificultadas porque o acesso é difícil. As florestas nativas apresentaram um decréscimo de 25,06% no período, passando de 23,80% em 1997 para 17,84% em 2006.

A avaliação da exatidão para a classificação supervisionada realizada pelo índice Kappa foi de 0,43, cuja qualidade foi classificada como boa (LANDIS; KOCH, 1977). Como foi possível analisar somente 4 classes de uso, pode-se concluir que é necessário a aplicação de uma classificação supervisionada mais rigorosa para mapeamentos futuros nessa área.

4. Conclusões

Os resultados obtidos com a metodologia utilizada no presente estudo da Microbacia do Córrego Petição - Botucatu (SP), permitiram as seguintes conclusões: as imagens do sensor Thematic Mapper do Landsat 5 TM forneceram uma boa base de dados para a classificação digital da ocupação do solo; o Sistema de Informação Geográfica Idrisi, permitiu determinar a ocupação do solo da microbacia de maneira rápida; as informações geradas por este trabalho poderão servir de fonte para novos estudos, planejamentos de novas atividades relacionadas a ocupação do solo e também para reavaliações da ocupação atual; as análises mostram que a área tem predominância de atividades tecnificadas e rentáveis economicamente, devido vantagens ambientais, topográficas e geográficas tornando-a atrativa à novos investimentos.

Referências

- ASSAD, E. D.; SANO, E. E. - Sistema de Informações Geográficas aplicações na agricultura - 2ª.ed. ver. E ampl. - Brasília/DF - Embrapa - SPI/ Embrapa - CPAC, 1998. 434p.
- CAMPOS, S. Fotointerpretação da ocupação do solo e suas influências sobre a rede de drenagem da bacia do rio Capivara - Botucatu (SP), no período de 1962 a 1977. Botucatu: UNESP, 1993. 164p. Tese (Doutorado em Energia na Agricultura) - Faculdade de Ciências Agrônômicas, Universidade Estadual Paulista, 1993.
- CARDOSO, L.G. Comportamento das redes de drenagem em solos com cana-de-açúcar e com eucalipto. Botucatu: UNESP, 1988. 139 p. Tese (Doutorado em Energia na Agricultura) - Faculdade de Ciências Agrônômicas, Universidade Estadual Paulista, 1988.
- BRASIL. Lei nº 4.771, de 15 de Setembro de 1965, que institui o novo Código Florestal.
- EASTMAN, J. R. Guide to GIS and image processing. Massachusettes, Clark University. V. 2, 1999. 169p.
- LANDIS, J.R., KOCH, G.G. The measurement of observer agreement for categorical data. Biometrics, v. 33, n.1, p. 159 – 174, 1977.
- MARTINS, D. Clima da região de Botucatu. In: ENCONTRO DE ESTUDOS SOBRE A AGROPECUÁRIA NA REGIÃO DE BOTUCATU, 1, 1989, Botucatu. Anais... Botucatu, UNESP, 1989, p.08-19.
- PIROLI, E.L. Geoprocessamento na determinação da capacidade e avaliação do uso da terra do município de Botucatu-SP. 2002. 108f. Tese (Doutorado em Agronomia/Energia na Agricultura) – Faculdade de Ciências Agrônômicas, Universidade Estadual Paulista, Botucatu, 2002.
- VIEIRA, N.M. Estudo geomorfológico das voçorocas de Franca, SP. Franca: UNESP, 1978. 255p. Tese (Doutorado em História) - Instituto de História e Serviço Social, Universidade Estadual Paulista, 1977.



MORFOMETRIA DA MICROBACIA DO RIBEIRÃO DUAS ÁGUAS EM BOTUCATU (SP), OBTIDA ATRAVÉS DO SIG IDRISI SELVA

S. Campos¹, I.S.S. Leal¹

(1) Faculdade de Ciências Agrônômicas, Rua José Barbosa de Barros, 290, 18610-307, Botucatu, SP, seca@fca.unesp.br, isdsleal@fca.unesp.br

Resumo: A caracterização morfométrica de uma bacia é um dos primeiros procedimentos para o entendimento e a compreensão dos processos hidrológicos e tem como objetivo elucidar as várias questões relacionadas como o entendimento da dinâmica ambiental local e regional. O objetivo deste estudo compreendeu a obtenção e análise das características morfométricas da microbacia do Ribeirão Duas Águas, em Botucatu, SP. A área situa-se entre as coordenadas geográficas: 22°44'16" a 22°44'30" de latitude S e 48°17'31" a 48°21'45" de longitude W Gr., apresentando uma área de 3791ha. A base cartográfica utilizada foi a carta planialtimétrica de Botucatu para extração da rede de drenagem e da planialtimetria e o SIG Idrisi Selva. A delimitação da área permitiu obter as características dimensionais da rede de drenagem e os parâmetros da composição e padrão de drenagem. Os baixos valores de Dd, Fr e Rr facilita a infiltração da água no solo diminuindo o escoamento superficial e o risco de erosão e degradação ambiental, pois quanto maiores esses valores mais erosão ocorre no solo. A Dd (1,95km/Km²) e o Ff (0,18) considerados baixos e o Kc de 1,98 indicam que a bacia não possui formato circular, correspondendo, a um formato alongado e oblongo, comprovado pelo Kc de 0,25. O CR de 0,5111 permitiu classificar a microbacia para vocação com uso por pastagem e reflorestamento (Classe C).

Palavras-chave: ocupação do solo, culturas e reflorestamento.

MORPHOMETRIC OF THE STREAM DUAS AGUAS WATERSHED – BOTUCATU (SP), OBTAINED THROUGH GIS IDRISI SELVA

Abstract: The morphometric characterization of a watershed is one of the first procedures for the understanding and the understanding of hydrological processes and aims to clarify the various issues related to the understanding of local and regional environmental dynamics. The aim of this study included the collection and analysis of morphometric characteristics of the watershed Ribeirão Two Waters in Botucatu, SP. The area lies between the geographical coordinates: 22°44'16" to 22°44'30" S latitude and 48°17'31" to 48°21'45" Gr W longitude, with an area of 3791ha.. The base map used was planialtimetric chart of Botucatu for extracting drainage network and planialtimetria and GIS Idrisi Selva. The delimitation of the area yielded the dimensional characteristics of the drainage network and the parameters of the composition and drainage pattern low values of Dd, Fr and Rr facilitates water infiltration into the soil reducing runoff and the risk of erosion and environmental degradation because the larger these values is more soil erosion. The Dd (1,95 km/Km²) and Ff (0.18) considered low and the Kc of 1.98 indicate that the basin has no circular format, corresponding to an elongated and oblong shape, evidenced by Kc 0.25. The CR of 0.5111 allowed to classify the watershed for use by vocation with pasture and reforestation (Class C).

Keywords: soil occupation, cultures and reforestation.

1. Introdução

A região de Botucatu tem sofrido com o passar dos anos explorações predatórias e má utilização do solo que se agravam, devido aos métodos inadequados e sem planejamento da ocupação do solo, acarretando com isso os assoreamentos dos rios e dos reservatórios (CAMPOS et al. 2012).

O uso adequado dos recursos naturais exige estudos aprofundados para que sejam compreendidos os possíveis impactos provocados pela ação antrópica (QUEIRÓZ, 2008).

As características físicas das microbacias são de suma importância, pois atuam no ciclo hidrológico, influenciando diretamente nos aspectos relacionados com a infiltração, a evapotranspiração e o escoamento superficial e subsuperficial (RODRIGUES et al., 2013).

A morfometria é uma ferramenta fundamental no diagnóstico de susceptibilidade à degradação ambiental, delimitação da zona ripária, planejamento e manejo de microbacias (MOREIRA; RODRIGUES, 2010), pois a sua caracterização permite descrever a formação geomorfológica da paisagem em sua variação topográfica, bem como

possui um papel significativo no condicionamento de respostas ligadas à erosão hídrica, gerado após eventos pluviométricos relevantes (ARRAES et al., 2010).

O presente trabalho teve como objetivo a caracterização morfométrica da microbacia do Ribeirão Duas Águas – Botucatu (SP) em ambiente do Sistema de Informações Geográficas Idrisi Selva, visando o planejamento e o manejo integrado dos recursos hídricos da área.

2. Materiais e Métodos

A microbacia do Ribeirão Duas Águas, Botucatu, SP, apresentando uma de 4007,19ha, encontra-se localizada entre as coordenadas geográficas: 22° 43' 49" a 22° 49' 29" de latitude S e 48° 17' 53" a 48° 22' 03" de longitude W Gr.

Na caracterização morfométrica da área foi utilizada a carta planialtimétrica do IBGE (1969), em escala 1:50.000, folha Botucatu-SF-22-R-IV-3, com curvas de nível de 20 em 20 metros, para extração da rede de drenagem (Figura 1) e da planialtimetria (Figura 2).

O Sistema de Informações Geográficas (SIG) Idrisi Selva foi utilizado para vetorização das curvas de nível, do divisor de águas, da rede de drenagem, bem como para elaboração da análise morfométrica, hierarquia dos canais, de acordo com STRAHLER (1952).

Após a delimitação da área da bacia obteve-se as características dimensionais da rede de drenagem, que são parâmetros quantitativos que permitem eliminar a subjetividade na sua caracterização (OLIVEIRA; FERREIRA, 2001), bem como foi seguida a sua metodologia para o cálculo do maior comprimento (C), do comprimento do curso principal (CP), do comprimento total da rede (CR), do perímetro (P) e da área (A), as quais foram obtidas através do SIG Idrisi Selva utilizado para manipulação, tratamento e análise dos dados gerados como as curvas de nível e a rede de drenagem da microbacia.

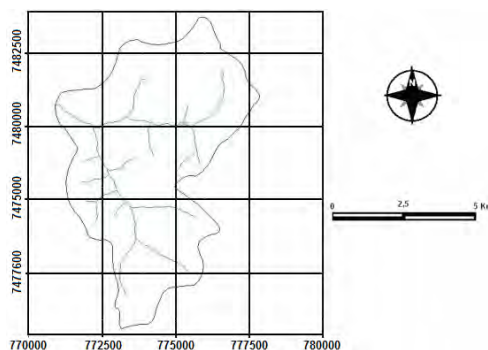


Figura 1. Hidrografia da microbacia do Ribeirão Duas Águas – Botucatu (SP).

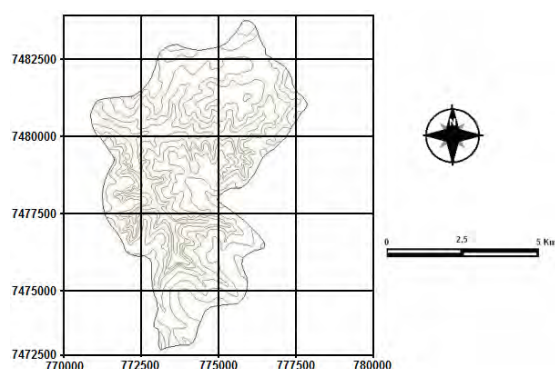


Figura 2. Planialtimetria da microbacia do Ribeirão Duas Águas – Botucatu (SP).

Na definição da hierarquização da rede de drenagem foi seguida a metodologia proposta por STRAHLER (1957). O parâmetro ordem dos canais se refere a uma classificação sobre o grau de ramificações e/ou bifurcações presentes em uma bacia hidrográfica.

Na caracterização da composição e padrão de drenagem foram analisados os seguintes parâmetros: a densidade de drenagem Dd que é a relação entre o comprimento de todos os rios em Km (Cr) e a área da microbacia em Km² (CHRISTOFOLETTI, 1969); a extensão do percurso superficial (Eps) que é dado pela fórmula: $Eps = (Dd \cdot 2^{-1}) \cdot 1000$; o índice de circularidade (CARDOSO et al., 2006), dado pela fórmula $IC = 12,57 \cdot A \cdot P^{-2}$ (IC – Índice de circularidade, A – Área da microbacia em m² e P – Perímetro em m); o índice de forma (K) obtido através da equação: $Ff = A/C^2$ (Ff = fator de forma, A = área da microbacia em km² e C = comprimento em km); o índice de compacidade (Kc) que é a relação entre a forma da bacia com um círculo (VILLELA e MATTOS, 1975), determinado pela equação: $Kc = 0,28 \cdot P/A^{1/2}$ (Kc - Coeficiente de compacidade; P - Perímetro (m) e A - Área de drenagem (m²) e a declividade média da microbacia, que é dado pela equação (MOREIRA, 2007): $D\% = \sum Cn$.

ΔH). $100/A$ ($D\%$ = declividade média em %; ΣCn = somatória do comprimento das curvas de nível em km; ΔH = equidistância entre as cotas em km e A = área da microbacia em km^2) e o coeficiente de rugosidade (RN) que é um parâmetro do uso potencial das terras, direcionando-as para atividades de agricultura, pecuária e diversos fins, que segundo ROCHA (1991) é definido pela expressão: $RN = Dd \times H$ (RN = Coeficiente de rugosidade; Dd = Densidade de drenagem em $Km.ha^{-1}$ e h = Declividade média em %).

3. Resultados e Discussão

A morfometria da microbacia do Ribeirão Duas Águas, classificada como de 3ª ordem de ramificação, segundo o sistema de STRAHLER (1957), é reflexo das condições do meio físico em que estão relacionadas com a litologia, a estrutura geológica e o material superficial (SILVA, 2003).

A análise das variáveis dimensionais (Tabela 1) permitiu constatar que a área da microbacia da Ribeirão Duas Águas foi de 40,0719 km^2 . Esta variável é uma das mais importantes, visto que quase todas as outras características estão relacionadas a ela (MOREIRA; RODRIGUES, 2010) e porque esta aumenta exponencialmente com o aumento da ordem de ramificação dos rios e variam em conformidade com a relação infiltração/deflúvio.

As variáveis dimensionais são estudadas por muitos pesquisadores brasileiros, pois elas permitem a diferenciação das unidades de solos, bem como servem para agrupar microbacias de uma mesma unidade de solo (NARDINI, 2009).

A densidade de drenagem é um parâmetro físico fundamental na análise comparativa da susceptibilidade entre microbacias, pois relaciona o comprimento total da rede de drenagem (CR) e a área (A), e quanto maior for o valor do comprimento da rede de drenagem (Cr) maior será o perigo de erosão. A densidade de drenagem de 1,29 $km.km^{-2}$ para a microbacia do Ribeirão Duas Águas foi classificada como baixa (FRANÇA, 1968) que classifica como baixa quando os valores menores que 2,5, o que permite inferir que o substrato tem Assim, este valor permite inferir que a microbacia apresenta-se com forma alongada e pouco susceptível a enchentes em condições normais de precipitação. Isto é comprovado pelo índice de circularidade que é menor que 1.

A densidade de drenagem em um dado ambiente climático esta relacionada principalmente com a resistência à erosão dos materiais presentes, aumentando à medida que diminui a resistência à erosão. Nesse sentido, as matas são fundamentais no controle da erosão e de enchentes e, quando situadas em locais preservados adequadamente são fundamentais na recarga do lençol freático.

O comprimento de rios (Cr) permitiu constatar que a microbacia apresenta uma rede de drenagem de aproximadamente 51,97 km , denotada através dos seus comprimentos totais de 1ª e 2ª e total.

O valor de 0,58 para o índice de forma da microbacia é considerado médio, indicando que apresenta média susceptibilidade à degradação, pois quanto mais próximo de 1 for o fator de forma, mais próxima do formato circular será a microbacia e, conseqüentemente menor será o tempo de concentração (Tc) das águas das chuvas, pois as enxurradas provocam inundações, que possivelmente causarão erosões do solo e degradação da zona ripária.

Tabela 1. Características físicas da microbacia do Ribeirão Duas Águas, Botucatu-SP.

Características físicas	Unidades	Resultados
Parâmetros dimensionais da microbacia		
Área (A)	Km^2	40,0719
Perímetro (P)	Km	31,12
Comprimento (C)	Km	11,15
Comprimento da drenagem (Cr)	Km	51,97
Comprimento das cotas (Cn)	Km	206,28
Características do relevo		
Coeficiente de compacidade (Kc)	---	1,38
Fator forma (Ff)	---	0,58
Índice de circularidade (Ic)	---	0,52
Declividade média (D)	%	10,29
Altitude média (Hm)	M	559,00
Maior altitude (MA)	M	620,00
Menor altitude (mA)	M	480,00
Amplitude altimétrica (H)	M	140,00
Coeficiente de Rugosidade (Rb)	---	13,37
Razão de Relevo (Rr)	---	0,013
Razão de Relevo Relativo (Rrl)		0,045
Padrões de drenagem da microbacia		
Ordem da microbacia (W)	---	3ª
Densidade de drenagem (Dd)	($km.km^{-2}$)	1,29
Coeficiente de Manutenção (Cm)	($m.m^{-2}$)	775,119
Extensão do Percurso Superficial (Eps)	M	390,00

O coeficiente de compacidade (1,38) e o índice de circularidade (0,52), independe da área considerada, mas depende da forma da bacia (SILVA et al., 2004), pois quanto mais próximo de 1, mais próximo do formato circular, maior será o perigo de enchentes. Assim, este valor permite inferir que a microbacia apresenta-se com forma alongada e pouco susceptível a enchentes em condições normais de precipitação. Isto é comprovado pelo índice de circularidade que é menor que 1.

4. Conclusões

Os resultados permitiram concluir que as variáveis morfométricas servirão para futuros planejamentos e gestões ambientais regionais. A microbacia Ribeirão Duas Águas apresenta-se com risco médio de susceptibilidade à erosão e degradação ambiental, sendo fundamental a manutenção da cobertura vegetal e as zonas ripárias para conservação dos serviços ambientais. O fator de forma e a densidade de drenagem, classificado como baixo, permitiram inferir que o substrato tem alta permeabilidade com maior infiltração e menor escoamento da água. O Sistema de Informações Geográficas Idrisi Selva foi excelente para a vetorização e análise dos dados.

Referências

- ARRAES et al. Morfometria dos compartimentos hidrológicos do Município de Jaboticabal, SP. Unopar., Londrina, v.9, n.1, p.27-32, 2010.
- CAMPOS, S.; SILVA, C. O.; GARCIA, Y. M. Avaliação Morfométrica da Microbacia do Ribeirão Benfica - Piquete (SP). Fórum Ambiental da Alta Paulista, Tupã, v. 8, n. 2, p. 407-421, 2012.
- CARDOSO, C.A.; DIAS, H.C.T.; BOECHAT, C.P. 2006. Caracterização Morfométrica da Bacia Hidrográfica do Rio Debossan, Nova Friburgo/RJ. Revista Árvore, 30, 2, 241-248.
- CHRISTOFOLETTI, A. Análise morfométrica das bacias hidrográficas. Notícia Geomorfologia, Campinas, 9(18):35-64, 1969.
- FRANÇA, G. V. Interpretação fotográfica de bacias e redes de drenagem aplicada a solos da região de Piracicaba. 1968. 151 f. Tese (Doutorado em Agronomia/Solos e Nutrição de Plantas) - Universidade de São Paulo, Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz", Piracicaba, 1968.
- MOREIRA, L. Análise Morfométrica e Biodiversidade da vegetação na Microbacia Hidrográfica da Fazenda Experimental Edgárdia. Tese de Mestrado UNESP-FCA. Botucatu: UNESP-FCA, 2007.
- MOREIRA, L., RODRIGUES, V.A. Análise morfométrica da microbacia da Fazenda Edgárdia – Botucatu (SP). Eletr.Eng.Florestal. Garça, v.16, n.1, p.9-21, 2010.
- NARDINI, R. C. Determinação do conflito de uso e ocupação do solo em áreas de preservação permanente da microbacia do ribeirão Água-Fria, Bofete (SP), visando a conservação dos recursos hídricos. 61f. Dissertação (Mestrado em Agronomia) apresentada à Universidade Estadual Paulista/SP. 2009.
- OLIVEIRA, A., FERREIRA, E. 2001. Caracterização de sub-bacias hidrográficas. Revista Brasileira de Geografia Física, Recife, 03 (2001) 112-122.
- QUEIRÓZ, H.A. Caracterização fisiográfica e de alguns atributos físicos e químicos dos solos da microbacia Jardim Novo Horizonte, em Ilha Solteira, SP. 61f. Dissertação (Mestrado em Agronomia) apresentada à Universidade Federal do Espírito Santo/ES, 2007.
- ROCHA, J. S. M. da. Manual de manejo integrado de bacias hidrográficas. Santa Maria: Universidade Federal de Santa Maria, 1991. 181 p.
- ROCHA, J. S. M. da. Manual de manejo integrado de bacias hidrográficas. Santa Maria: Universidade Federal de Santa Maria, 1991.181p.
- SILVA, A.M.; SCHULZ, H.E.; BARBOSA, C.P.. 2004. Erosão e Hidrossedimentologia em Bacias hidrográficas. São Carlos : RiMa. 141p.
- RODRIGUES, V. A.; CARDOSO, L. G.; POLLO, R. A.; RE, D. S.; PISSARRA, T. C. T.; VALLE JUNIOR, R. F. Análise morfométrica da microbacia do Ribeirão das Araras-SP. Revista Científica Eletrônica de Engenharia Florestal, Garça, v. 21, n. 1, p. 25-37, 2013.
- STRAHLER, A.N. 1952. Hypsometric analysis of erosional topography. Geol. Soc. America Bulletin, 63, pp. 1117-1142.
- STRAHLER, A. N.. Quantitative analysis of watershed geomorphology. Trans. Am. Geophys. Un., New Haven, v.38, p.913-20, 1957.
- VILLELA, S.M.; MATTOS, A. Hidrologia aplicada. São Paulo: McGraw-Hill do Brasil, 1975. 245p.



GEOPROCESSAMENTO APLICADO NA IDENTIFICAÇÃO DE ÁREAS DE CONFLITOS EM APP NA MICROBACIA DO RIBEIRÃO DUAS ÁGUAS - BOTUCATU/SP

S. Campos¹, I.S.S. Leal¹

(1) Faculdade de Ciências Agrônômicas, Rua José Barbosa de Barros, 290, 18610-307, Botucatu, SP,
seca@fca.unesp.br, isdsleal@fca.unesp.br

Resumo: A cobertura vegetal é um fator importante em qualquer microbacia, pois o uso adequado das Áreas de Preservação Permanente (APPs) pode promover além da preservação de recursos naturais, a melhoria da qualidade de vida da sociedade. Este trabalho objetivou avaliar os conflitos de uso do solo em áreas de preservação permanentes (APPs) da microbacia do Ribeirão Duas Águas - Botucatu (SP) através do uso de Sistema de Informações Geográficas Idrisi Selva e de imagem de satélite digital. A área situa-se entre as coordenadas geográficas 22° 44' 16" a 22° 44' 30" de latitude S e de 48° 17' 31" a 48° 21' 45" de longitude WGr., apresentando uma área de 3787,05ha. As áreas conflitantes foram obtidas através do cruzamento entre o mapa de uso e cobertura do solo e de APP's para identificação das áreas de conflito de uso em APP's. Os resultados permitiram constatar que as técnicas de geoprocessamento foram fundamentais na identificação das áreas de uso do solo, de APPs e de conflitos entre uso e APPs, do ponto de vista de sustentabilidade ambiental, pode-se inferir que a microbacia está sendo utilizada inadequadamente com pastagem (10,51%), reflorestamento (13,38%) e solo exposto (3,97%).

Palavras-chave: imagem de satélite, uso do solo, Sistema de Informação Geográfica.

GEOPROCESSING APPLIED IN THE IDENTIFICATION OF CONFLICTS AREAS IN PPA IN STREAM DUAS ÁGUAS WATERSHED - BOTUCATU/SP

Abstract: The plant covering is an important factor in any watershed, due the proper use of Permanent Preservation Areas (APP) can promote beyond the preservation of natural resources, improving the quality of life of society. This study aimed to evaluate the conflicts of land use in permanent preservation areas (APPs) of the watershed Stream Duas Aguas watershed - Botucatu (SP) through the use of Geographic Information System Idrisi Selva and digital satellite image. The area is located between geographic coordinates 22° 44' 16" to 22° 44' 30" S latitude and 48° 17' 31" to 48° 21' 45" longitude WGR. Presenting an area of 3787,05ha. The conflicting areas were obtained by crossing between use map and land cover and PPA to identify areas of conflict of use PPA. The results demonstrated that GIS techniques were instrumental in identifying the areas of land use, PPA and PPA conflicts between use and, from the point of view of environmental sustainability, it can be inferred that the watershed is being used inappropriately with pasture (10.51%), forestry (13.38%) and bare soil (3.97%).

Keywords: satellite image, soil use, Geographical Information System.

1. Introdução

Os Sistemas de Informações Geográficas (SIGs) são uma excelente ferramenta para investigação de fenômenos diversos, relacionados à engenharia urbana, meio ambiente, pedologia, vegetação e bacias hidrográficas (CALIJURI; ROHN 1994). Além disso, na área ambiental, a tomada de decisões requer um conhecimento multidisciplinar.

Desta forma, a informática veio resolver grande parte dos problemas de tempo, mão-de-obra e da pouca precisão quando o volume de informações é grande (PEREIRA et al., 1995). Nas bacias com cobertura de floresta natural, a vegetação promove a proteção contra a erosão do solo, a sedimentação e a lixiviação excessiva de nutrientes (SOPPER, 1975).

Assim, a devastação das matas ciliares tem contribuído para o assoreamento, o aumento da turbidez das águas, o desequilíbrio do regime das cheias, a erosão das margens de grande número de cursos d'água e o comprometimento da fauna silvestre (CAMPOS et al, 2010).

O presente trabalho teve como objetivos a determinação das Áreas de Preservação Permanente (APPs) e de conflitos, bem como as atividades antrópicas na microbacia Ribeirão Duas Águas, utilizando técnicas de geoprocessamento na análise dos conflitos do uso da terra em APPs, além de obter dados que servirão para viabilização das irregularidades em Áreas de Preservação Permanente e adequá-las de acordo com a legislação ambiental.

2. Materiais e Métodos

A microbacia Ribeirão Duas Águas, situada no município de Botucatu, possui uma área de 3785,05 ha. Sua situação geográfica é definida pelas coordenadas geográficas: 22° 44' 16" a 22° 44' 30" de latitude S e 48° 21' 45" a 48° 17' 31" de longitude WGr.

O clima predominante do município, classificado segundo o sistema Köppen é do tipo Cwa - Clima Mesotérmico de Inverno Seco - em que a temperatura do mês mais frio é inferior a 18°C e do mês mais quente ultrapassa os 22°C. O limite da área foi obtido manualmente na Carta Planialtimétrica (IBGE, 1969), folha de Botucatu, escala 1:50000.

A imagem foi escaneada e exportada para o software IDRISI Selva para ser georreferenciada, onde foram feitas as composições RGB (Red, Green e Blue) para cada uma das datas. Inicialmente, foi elaborada uma composição falsa cor com a combinação das bandas 3, 4 e 5, obtida a partir da imagem de satélite digital, bandas 3, 4 e 5 do sensor *Thematic Mapper* do LANDSAT – 5, da órbita 220, ponto 76, quadrante A, passagem de 3/09/2011, escala 1:50000.

Posteriormente foi exportada para o software CARTALINX, sendo o limite da bacia vetorizado. No georreferenciamento utilizou-se do módulo *Reformat/Resample* do SIG – IDRISI Andes, sendo os pontos de controle obtido nas cartas planialtimétricas, os quais permitiram a formação de um arquivo de correspondência, através do comando *Edit* do menu *Database Query*, presente no módulo *Analysis*.

Na classificação supervisionada, as ocupações do solo foram identificadas e diferenciadas, umas das outras pelo seu padrão de resposta espectral, sendo as áreas de treinamento delimitadas por polígonos desenhados sobre cada uso da terra na imagem. Em seguida, foram indicados os nomes para cada classe de uso da terra, associados aos seus respectivos identificadores, sendo a imagem classificada e os cartogramas demonstrativos da distribuição espacial de cada uso da terra com base nestes dados. Após a elaboração da carta de uso da terra, as áreas foram determinadas com o auxílio do software SIG – IDRISI Andes, utilizando-se do comando *Area* do área do menu *Database Query*, pertencente ao módulo *Analysis*.

As áreas de preservação permanentes foram definidas ao longo dos cursos d'água do Ribeirão Duas Águas, onde foi utilizada a operação *Buffer Selected Features* do software ArcView 3.2, a qual proporcionou a criação de um buffer de 50m de raio das áreas das nascentes e um buffer de 30m de cada lado da drenagem ao longo do leito do córrego, com isso resultando no mapa de APPs, fundamentado na resolução CONAMA n° 303/2002.

O mapeamento e a quantificação dos conflitos de uso da terra em áreas de preservação permanentes foram realizados usando-se álgebra de mapas. Os procedimentos foram executados no ambiente *Raster Calculator* no módulo *Spatial Analyst* do ArcGIS.

3. Resultados e Discussão

O sistema de INFORMAÇÃO Geográfica Idrisi Selva se mostrou bastante eficiente na identificação, mapeamento e determinação do uso e ocupação do solo, minimizando a complexidade e o grau de especificidade na quantificação das áreas.

Os resultados (Figura 1 e Tabela 1) mostram que a microbacia vem sendo ocupada por 1149,67ha (30,37%) de florestas naturais; 1073,45ha (19,49%) de reflorestamento; 737,67ha (28,36%) de pastagens; 691,93ha (18,29%) com solo exposto e 132,33ha (3,49%) de campo sujo.

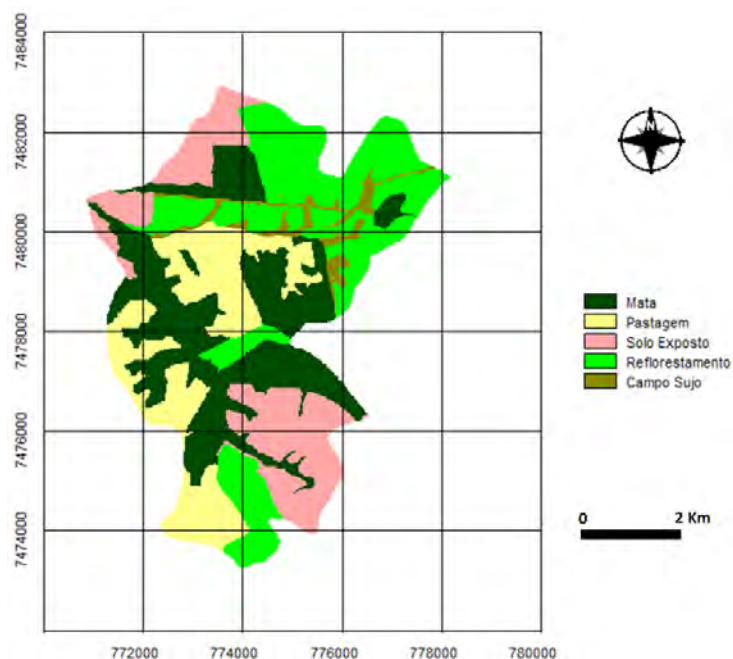


Figura 1. Usos e ocupações da terra na microbacia do Ribeirão Duas Águas - Botucatu (SP).

Tabela 1. Usos e ocupações da terra na microbacia do Ribeirão Duas Águas - Botucatu (SP)

Classes de uso da Terra	Área	
	(ha)	%
Mata	1149,67	30,37
Pastagem	737,67	19,49
Solo Exposto	691,93	18,29
Reflorestamento	1073,45	28,36
Campo Sujo	132,33	3,49
Total	3785,05	100

A vegetação natural foi a mais expressiva da microbacia (30,37%). Essas áreas apresentam-se fragmentadas por quase toda a extensão da bacia, possui uma vegetação de grande riqueza que foi ao longo dos anos sofrendo devastação, principalmente devido a expansão das atividades agropastoris.

As classe de uso do solo por pastagens (19,49%) e reflorestamento (28,36%), devem ser cada vez mais incrementado na região como forma de proteção racional e integrada da área, principalmente, porque essas atividades mostram ótimos retornos econômicos para a região (CAMPOS, 1997), reflexo de solos arenosos e de baixa fertilidade (CAMPOS, 1993)

O solo exposto, no qual são áreas caracterizadas por não apresentarem nenhum tipo de cobertura, ou seja, apresentam-se desnudas, geralmente pelo uso agrícola, que deixam o solo exposto durante o preparo do solo para o plantio, corresponde a 18,29% da área total, pode ser considerado como o de maior potencial de erosão.

Em campo sujo, a presença irregular e espaçada de vegetação herbácea é interpretada como abandono da área da pastagem, não se mostra muito expressiva, representando 3,49% da área total.

A soma dos fatores analisados determina que a área possui um potencial médio para o desenvolvimento de atividades agropecuárias, é interessante ressaltar que esse desenvolvimento ao longo dos anos deve levar em conta seus fatores limitantes.

As Áreas de Preservação Permanente são de fundamental importância dentro de uma microbacia, pois caracterizam-se principalmente de matas ciliares, são responsáveis por preservar os recursos hídricos, a paisagem, a estabilidade geológica, a biodiversidade, o fluxo gênico de fauna e flora, proteger o solo e assegurar o bem estar das populações humanas.

As Áreas de Preservação Permanente são protegidas por lei, e devem ser respeitadas, sendo que o contínuo desrespeito a essas áreas podem causar danos irreversíveis ao meio ambiente (Figura 2 e Tabela 2).

A hidrografia da área permitiu estabelecer que as APPs correspondem a 366,34 ha (9,68%) de toda a microbacia, e as áreas de conflitos mostram que 53,04 ha estão sendo usadas para outros fins.

Portanto, pode-se verificar que as áreas conflitivas em APPs na microbacia representadas 38,51ha (43,11%) de pastagens, no qual ao permitir o acesso do gado a beira dos rios e córregos da bacia, impedem, por exemplo, a regeneração natural da vegetação e 14,53ha (16,27%) áreas de solo exposto, que tem acentuado o fenômeno erosivo e consequente assoreamento do córrego.

As áreas de reflorestamento correspondentes a 49ha (13,38%) são de extrema importância, pois essa cobertura é eficiente na proteção da rede de drenagem em regiões com processos erosivos, sendo que a cultura de eucalipto atende não só as necessidades econômicas, como também auxilia na proteção contra o processo erosivo (CARDOSO, 1988).

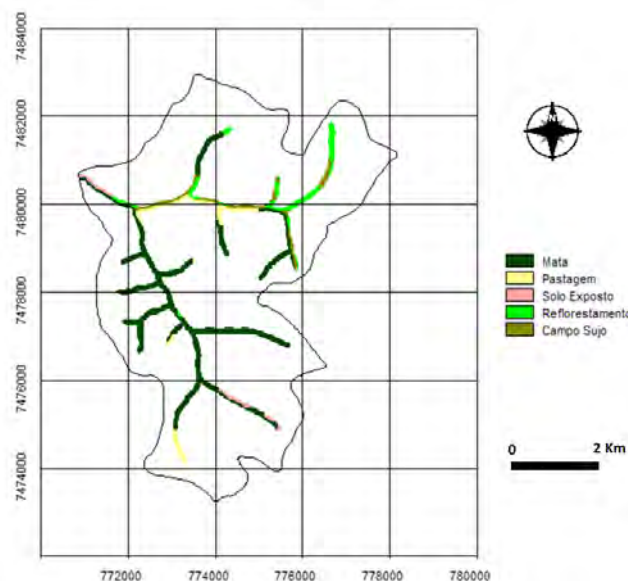


Figura 2. Conflitos de uso em Áreas de Preservação Permanente na microbacia do Ribeirão Duas Águas - Botucatu (SP).

Tabela 2. APPs e conflitos de uso em APPs na microbacia do Ribeirão Duas Águas - Botucatu (SP).

Classes de uso da Terra	APPs		Conflitos	
	(ha)	%	(ha)	%
Mata	228,02	62,24	-	-
Pastagem	38,51	10,51	38,51	10,51
Solo Exposto	14,53	3,97	14,53	3,97
Reflorestamento	49,00	13,38	49,00	13,38
Campo Sujo	36,28	9,9	-	-
Total	366,34	100	102,04	27,86

4. Conclusões

A microbacia do Ribeirão Duas Águas apresenta coberta com 62,24% de florestas, ou seja, quando refere-se as Áreas de Preservação Permanente, uma grande parte está dentro das exigências do Código Florestal Brasileiro, pois as outras estão sendo ocupadas inadequadamente por pastagens e solo exposto. O diagnóstico das APPs aponta a necessidade de uma intervenção vinculada ao plano de proteção ambiental que vise recuperar as áreas degradadas retirando os conflitos de uso e permitindo a regeneração natural da vegetação. Os instrumentos de sensoriamento remoto e os Sistemas de Informações Geográficas aplicados na detecção do conflito de uso em APPs apresentaram-se de maneira satisfatória, gerando informações que podem subsidiar o planejador para o monitoramento e planejamento de uso racional dessa área de estudo.

Referências

- CALIJURI, M.L.; ROHM, S.A. Sistemas de Informações Geográficas. CCET/DEC - Universidade Federal de Viçosa. Imprensa Universitária. Viçosa, M.G. 1994. 34p.
- CAMPOS, S.; GRANATO, M.; BARBOSA, A.P.; SOARES, M.C.E.; PISSARRA, T.C.T. Geoprocessamento aplicado na identificação e localização potencial de conflitos de uso em APPs. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA Agrícola, 2010, Vitória. Resumos... Vitória: Sociedade Brasileira de Engenharia Agrícola, 2010. CD -ROM.
- CAMPOS, S. Fotointerpretação da ocupação do solo e suas influências sobre a rede de drenagem da bacia do rio Capivara - Botucatu (SP), no período de 1962 a 1977. Botucatu: UNESP, 1993. 164p. Tese (Doutorado em Energia na Agricultura) - Faculdade de Ciências Agrônômicas, Universidade Estadual Paulista, 1993.
- CAMPOS, S. Diagnóstico físico conservacionista da bacia do rio Lavapés - Botucatu (SP). Botucatu: UNESP, 1997. 140p. Tese (Livre-Docência).
- CARDOSO, L.G. Comportamento das redes de drenagem em solos com cana-de-açúcar e com eucalipto. 1988. 139f. Tese (Doutorado em Agronomia), Faculdade de Ciências Agrônômicas, UNESP, Botucatu.
- IBGE. INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA. Carta topográfica. Serviço gráfico do IBGE, 1969. Escala 1:50.000.
- PEREIRA, R.S.; MADRUGA, P.R. de A.; HASENACK, H. Geoprocessamento aplicado ao planejamento de uso de recursos naturais. Santa Maria : UFSM-CCR-FATEC, 1995. 40p.
- SOPPER, W. E. Effects of timber harvesting and related management practices on water quality in forested watersheds. Journal of Environmental Quality, Madison, v.4, n.1, p.24-9, 1975.



COKRIGAGEM NA ESTIMATIVA DA TEXTURA DE UM LATOSSOLO VERMELHO-AMARELO

I.M. Galvão¹, S.A. Silva¹, J.S.S. Lima²

(1) Departamento de Ciências Agrárias e Ambientais, Universidade Estadual de Santa Cruz,
Rodovia Ilhéus/Itabuna, Km 16, 45662-900, Ilhéus, BA, icaro.monteiro@hotmail.com, sasilva@uesc.br

(2) Departamento de Engenharia Rural, Universidade Federal do Espírito Santo, Centro Universitário,
29500-000, Alegre, ES, limajss@yahoo.com.br

Resumo: Objetivou-se, neste trabalho, determinar a distribuição dos atributos físicos do solo e avaliar a sua relação espacial com a altitude, utilizando para isso, métodos de geoestatística multivariada. Os dados utilizados são provenientes de coletas realizadas em um experimento conduzido na fazenda Bananal, localizada no município de Cachoeiro de Itapemirim, região sul do Estado de Espírito Santo. A cultivar da espécie *Coffea canephora* Pierre que ocupa a área é a Emcaper 8151, propagada por semente. Na ocasião construiu-se uma malha irregular de aproximadamente 10000 m², com 109 pontos amostrais georreferenciados. Para análises foram feitas amostragens de solo na profundidade de 0,0 - 0,20 m. Os dados foram analisados pela estatística descritiva e exploratória, em seguida, os dados foram submetidos à análise geoestatística, a fim de verificar a existência e, nesse caso, quantificar o grau de dependência espacial dos atributos e da altitude e da relação entre esses. Tanto a altitude quanto os atributos físicos do solo apresentaram distribuição espacial, com elevada continuidade espacial. A cokrigagem foi eficiente para mapear a distribuição espacial da areia e argila, utilizando-se como covariável a altitude do terreno.

Palavras-chave: Geoestatística, variabilidade espacial, variograma cruzado, agricultura de precisão, física do solo.

COKRIGING IN ESTIMATION OF THE SOIL TEXTURE IN A TYPIC HAPLUSTOX

Abstract: The aim of this work was to determine the distribution of soil physical properties and evaluate their spatial relationship with height, using methods of multivariate geostatistics. The data used are from collections made in an experiment conducted at the Bananal farm, located in the municipality of Cachoeiro, southern of the state of Espírito Santo. The cultivar of *Coffeacanephora* Pierre occupying the area is Emcaper 8151, propagated by seed. On the occasion we constructed a workout irregular approximately 10000 m², totaling 109 sampling points georeferenced. For analysis samples were collected at depth from 0.0 to 0.20 m. The data were analyzed using descriptive and exploratory statistical, after, the data were subjected to geostatistical analysis in order to verify the existence and in this case, quantify the degree of spatial dependence of attributes, the height and the relationship between them. Both the height as the soil physical properties showed spatial distribution with high spatial continuity. The cokriging was efficient to map the spatial distribution of sand and clay, using as covariate the terrain height.

Keywords: geostatistics, spatial variability, cross semivariogram, precision agriculture, physical soil.

1. Introdução

Em termos pedoedafológicos a granulometria do solo é um dos atributos físicos mais importantes para o desenvolvimento das culturas, uma vez que exerce considerável influência sobre a capacidade de retenção e disponibilidade de água e de nutrientes do solo (KIEHL, 1979). O conhecimento sobre a distribuição granulométrica de partículas sólidas do solo é essencial em várias situações, como na determinação da textura, em estudos sobre compactação e movimentação de água e, consequentemente, para compreensão dos processos erosivos que envolvem transporte e deposição de partículas, inclusive de nutrientes essenciais ao desenvolvimento e produtividade das plantas (SILVA et al., 2011).

A variabilidade espacial dos solos é resultado de processos pedogenéticos e pode ser demonstrada por resultados dos levantamentos e análises, bem como pelas diferenças encontradas nas produções das plantas (SILVA et al., 2010a). Souza et al. (2004) estudando a influência das formas do relevo na variabilidade de atributos do solo, verificaram que pequenas variações das formas do relevo condicionam variabilidade aos atributos do solo.

Em situações em que a correlação espacial entre duas propriedades exista, a dependência espacial entre elas pode ser expressa através do semivariograma cruzado e o método chamado co-krigagem pode ser utilizado para estimar aquela mais difícil de se medir, utilizando-se dos dados de ambas (VIEIRA, 2000).

Neste trabalho pretendeu-se estimar por meio do método da cokrigagem, os níveis de argila e areia utilizando a altitude como variável auxiliar.

2. Materiais e Métodos

Os dados utilizados são provenientes de coletas realizadas em um experimento conduzido na fazenda Bananal, localizada no município de Cachoeiro de Itapemirim, região sul do Estado de Espírito Santo, pertencente ao Instituto Capixaba de Pesquisa, Assistência Técnica e Extensão Rural- INCAPER. O experimento foi conduzido em uma área de uma topo-sequência, cultivada com a variedade Emcaper 8151, da espécie *Coffeacaneophora* Pierre, propagada por sementes. Na ocasião construiu-se uma malha irregular de aproximadamente 10000 m², com 109 pontos amostrais georreferenciados. Para análises foram feitas amostragens de solo na camada de 0-20 cm. A determinação da composição textural do solo foi determinada pelo método da pipeta, conforme metodologia proposta pela EMBRAPA(2011)

Inicialmente, os dados foram submetidos a uma análise descritiva, exploratória, análise de correlação e testada a normalidade pelo teste de Kolmogorov-Smirnov a 5% de probabilidade (KS). As análises foram feitas utilizando o software estatístico Assistat.

A geoestatística foi utilizada para verificar a existência e, nesse caso quantificar o grau de dependência espacial. Comprovada a dependência espacial, os dados foram interpolados para posterior construção dos mapas de distribuição espacial, utilizando-se a krigagem ordinária. Para espacialização da argila e areia em função da altitude, utilizou-se a extensão multivariada da krigagem, conhecida como cokrigagem. A análise geoestatística, bem como os métodos de interpolação, foram realizadas no software GS+.

3. Resultados e Discussão

Os resultados obtidos pela análise estatística descritiva (Tabela 1) indicam que, com exceção da altitude, os dados se ajustam à distribuição normal, confirmado pelo teste Kolmogorov-Smirnov. De acordo com Cressie (1991) a normalidade dos dados não é exigência da geoestatística, entretanto Silva et al. (2010b) afirmam que em análises probabilísticas a normalidade é fundamental para se elevar a confiabilidade dos resultados.

O coeficiente de variação (CV), segundo a classificação proposta por Warrick e Nielsen (1980), de baixa para CV < 12%; média de 12% < CV < 60% e alta para CV > 60%, apresentou-se abaixo de 12%, sendo, portanto, considerado de baixa variação para a altitude e entre 12 e 60% para a argila e areia sendo assim de média variação. Esses valores de CV estão de acordo com os observados por Gonçalves et al. (2001).

Tabela 1. Estatística descritiva e distribuição de frequência para os as frações granulométricas do solo e altitude.

Variáveis	Média	Mediana	CV	S	Mínimo	Máximo	Cs	Ck	K-S
Argila	410.64	409.90	21.57	88.59	101.00	602.80	-0.20	0.38	ns
Areia	395.16	397.42	17.17	67.84	101.00	567.83	-0.13	0.21	ns
Altitude	113,41	113,86	2,33	2,64	108,65	117,69	-0,33	-1,22	*

Argila e Areia em g kg⁻¹; Altitude (m); CV: coeficiente de variação; S: desvio-padrão; Cs: Coeficiente de assimetria; Ck: coeficiente de curtose; ns: distribuição normal pelo teste Kolmogorov-Smirnov (K-S) a 5% de probabilidade; *distribuição não normal pelo teste Kolmogorov-Smirnov (K-S) a 5% de probabilidade.

Por meio da análise geoestatística (Tabela2), verificou-se a existência de dependência espacial para todos os atributos, ajustando-se a eles variogramas experimentais univariados. A altitude, analisada individualmente e em associação com os atributos físicos do solo, também apresentou variabilidade espacial ajustando-se, respectivamente, variograma univariado e variogramas multivariados a essa.

Tabela 2. Modelos e parâmetros dos variogramas e crosvariogramas ajustados aos dados.

Atributos	Modelo e Parâmetros						
	Modelo	C ₀	C ₀ +C	Ao	R ²	IDE	R ² (VC)
Altitude	Gaussiano	0,01	10,63	50,05	97,3	99,9	95,3
Argila	Esférico	3270	7239	37	98,4	54,8	27,3
Areia	Gaussiano	2110	6996	88,78	99,1	69,8	34,4
Altitude - areia	Gaussiano	-0,1	-167	66,18	99,6	99,9	7,5
Altitude - argila	Gaussiano	0,1	201,1	75,12	99,3	100	11,6

C₀: efeito pepita; C₀+C: patamar; Ao: alcance; R²: coeficiente de determinação; IDE: índice de dependência espacial; R²(VC): coeficiente de determinação da validação cruzada.

De acordo com a classificação proposta por Zimback (2001), a altitude, altitude-areia e altitude-argila apresentaram forte dependência espacial, já a areia e argila apresentaram índice de dependência espacial médio.

Os atributos apresentaram elevada continuidade espacial, com alcances variando de 37 m (argila) até 88,78 m (areia). É comum a granulometria apresentar elevada continuidade espacial (SILVA et al., 2010), principalmente devido à sua estabilidade, e a irrisória influência do manejo. O fator decisivo para alteração da distribui-

ção da granulometria do solo é o escoamento superficial, capaz de transportar as partículas texturais para regiões mais baixas da paisagem (SILVA & LIMA, 2013).

O teor de areia cresce no sentido inverso ao da altitude (Figura 1), sendo os maiores valores observados nas porções mais baixas da área, enquanto que os valores de argila seguem comportamento inverso. Tal característica das frações granulométricas na área indica que a altitude pode ser considerada como uma eficiente co-variável, para estimar argila e areia conforme observa-se nos mapas temáticos, gerados por cokrigagem, os quais se vê comportamento semelhante das variáveis com os mapas individuais de cada atributo interpolados pela krigagem ordinária.

Tal fato é algo de relevante interesse, pois se torna possível reduzir o número de amostragens com a utilização da altitude como co-variáveis para o mapeamento dos níveis de areia e argila na área mantendo a eficiência da caracterização física do solo.

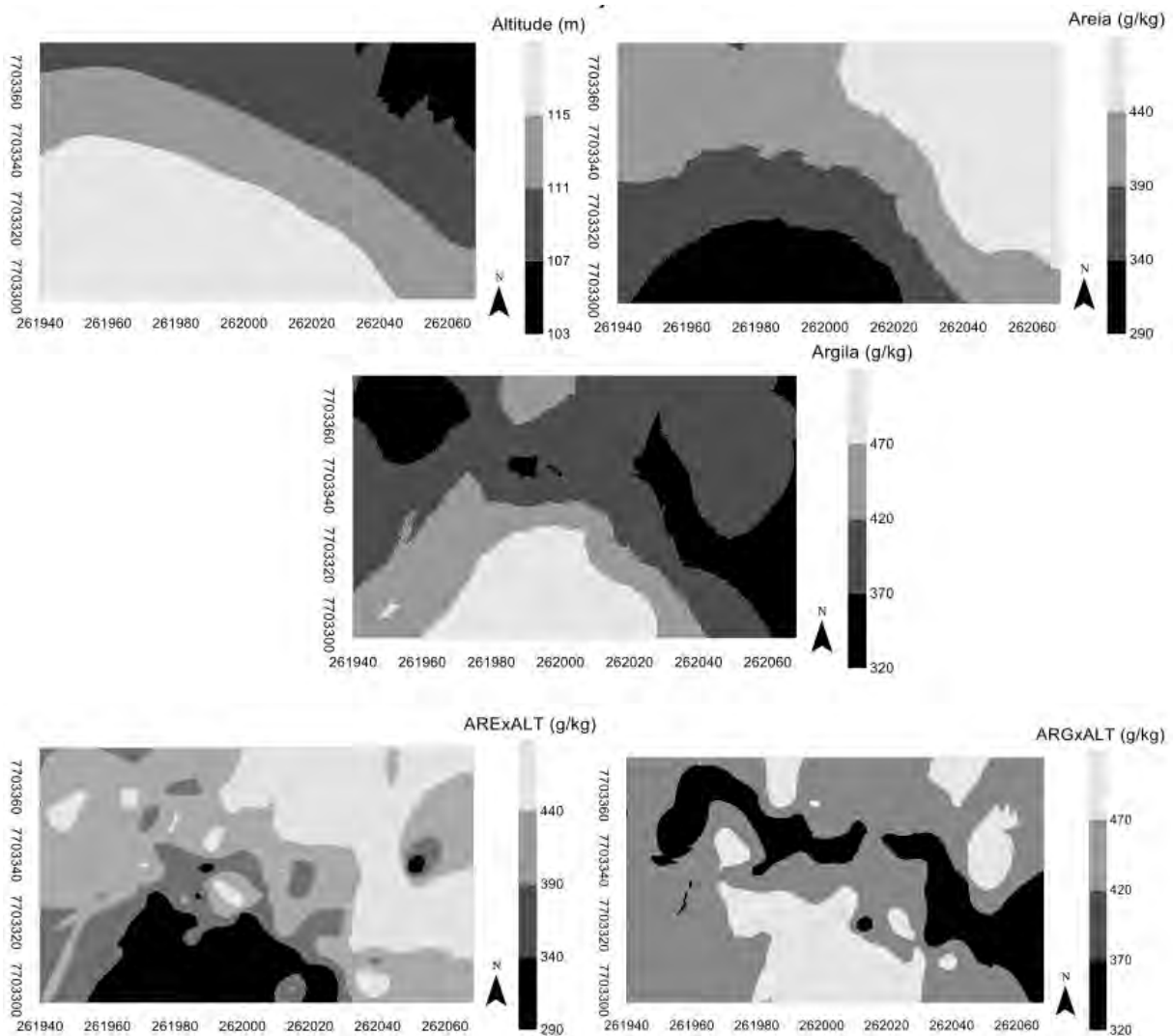


Figura 1. Mapas de isolinhas para a variável areia, argila e altitude, estimados pelo método da krigagem ordinária e mapas de areia e argila estimados por cokrigagem utilizando altitude como co-variável.

4. Conclusões

A areia apresentou comportamento inverso com a altitude indicando que áreas com maiores concentrações dessa fração granulométrica apresentam menor altitude, a argila se comporta de forma inversa no terreno devido ao comportamento dessas variáveis no escoamento superficial no processo erosivo.

A utilização da altitude como co-variável para estimar os níveis de areia e argila, em locais não amostrados, foi eficiente, o que permite estimar a distribuição desses atributos físicos no solo com base na altitude, diminuindo o número de análises laboratoriais.

Referências

- CRESSIE, N. Statistics for spatial data. New York: John Wiley, 1991. 900 p.
- EMBRAPA. Manual de métodos de análise de solos / organizadores, Guilherme Kangussú Donagema... [et al.]. — Dados eletrônicos. — Rio de Janeiro : Embrapa Solos, 2011. 230 p.
- GONÇALVES, A. C. A.; FOLEGATTI, M. V.; MATA, J. D. V. Análise exploratória e geoestatística da variabilidade de propriedades físicas de um Argissolo Vermelho. Maringá. Acta Scientiarum. v.23, n.5, 2001.
- SILVA, S. A.; LIMA, J. S. S.; ZUCOLOTO, M. Distribuição espacial das frações granulométricas em um Latossolo Vermelho amarelo utilizando krigagem indicativa. Engenharia na Agricultura, Viçosa, v. 19, n. 3, p. 195-202, 2011.
- SILVA, S. A. et al. Variabilidade espacial do fósforo e das frações granulométricas de um Latossolo Vermelho Amarelo. Revista Ciencia Agronomica, v. 41, n. 1, p. 1-8, jan-mar, 2010a.
- SILVA, S.A.; LIMA, J.S.S.; SOUZA, G.S.; OLIVEIRA, R.B.; XAVIER, A.C. Lógica fuzzy na avaliação da fertilidade do solo e produtividade do café conilon. Revista Ciência Agronômica, v. 41, n. 1, p. 9-17, 2010.
- SOUZA, C.K.; MARQUES, J.; MARTINS FILHO, M.V.; PEREIRA, G.T. Influência do relevo na variação anisotrópica dos atributos químicos e granulométricos de uma Latossolo em Jaboticabal- SP. Engenharia Agrícola, Jaboticabal, v.23, n.3, p.486-495, 2003
- VIEIRA, S. R. Geoestatística em estudos de variabilidade espacial do solo. In: NOVAIS, R. F. *et al.* (Ed.). Tópicos em ciência do solo. Vicosa: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2000. p. 1-53. 1 v.
- WARRICK, A.W.; NIELSEN, D.R. Spatial variability of soil physical properties in the field. In: HILLEL, D. (Ed.). Applications of soil physics. New York: Academic Press, 1980. p.319-44.
- SILVA, S.A.; LIMA, J.S.S. Atributos físicos do solo e sua relação espacial com a produtividade do café arábica. Coffee Science, Lavras, v. 8, n. 4, p. 395-403 out./dez. 2013.



FATORES QUE INFLUENCIAM NA TOMADA DE DECISÃO SOBRE O USO DE TÉCNICAS DE AGRICULTURA DE PRECISÃO

C.C. da Costa¹, H.L. Burnquist²

(1) Embrapa Instrumentação, Rua XV de Novembro, 1.452, 13560-970, São Carlos, SP,
cinthia.costa@embrapa.br

(2) Escola Superior “Luiz de Queiroz”, ESALQ/USP, Avenida Pádua Dias, 11, 13418-900, Piracicaba, SP,
hlburnqu@usp.br

Resumo: Este estudo listou e analisou os principais fatores responsáveis por definir se uma lavoura terá sucesso ou não no uso da agricultura de precisão. O método utilizado para esta análise estimou as receitas e os custos de produção através da utilização de uma função de produção agrícola e considerou as diferentes condições que encontramos no campo quando os insumos são aplicados a taxas fixas ou variadas. Os resultados mostraram que o fator que mais influenciou o ganho de rentabilidade para o produtor ao decidir aplicar os insumos à taxas variadas foi o método de amostragem utilizado para a situação da aplicação uniforme. Corroborando com outros estudos, os resultados também indicaram que o uso da agricultura de precisão para aplicação variada de fertilizantes é economicamente mais vantajoso se aplicado em grandes áreas. No entanto, ao contrário do que é descrito em outros estudos, não podemos afirmar que a agricultura de precisão reduz o uso de insumos ou aumenta a produtividade das culturas. Um ou ambos os casos podem ocorrer dependendo das condições da área e de amostragem utilizada na aplicação uniforme. Portanto, conclui-se que não há sentido em trabalhos científicos que analisam o impacto econômico da aplicação de técnicas de agricultura de precisão, uma vez que este impacto deve ser analisado individualmente para cada área.

Palavras-chave: lucro, fertilizantes, produtividade, aplicação variada.

CONDITIONING FACTOR FOR DECISION ON THE USE OF PRECISION AGRICULTURE TECHNIQUES

Abstract: The present study sought to list and analyze the main responsible factors for defining whether an area will succeed or not in the use of precision agriculture. The method used for this analysis was to estimate revenue and cost of production by the use of an agricultural production function and consider the different conditions we find in the field if inputs are applied to fixed and varied rates. The results showed that the factor to influence most the gain in producer profitability, considering the use of precision agriculture tools in relation to uniform input application, was the sampling method performed for uniform application. Corroborating other studies, the results also indicated that the use of precision agriculture for varied application of fertilizers is economically more advantageous if applied over large areas. However, unlike it is described in other studies, we cannot affirm that precision agriculture reduces input or increases crop productivity. One or both cases would occur depending on the area's condition and the sampling that is taken for uniform application of inputs. Therefore, it is concluded that there is no sense in scientific papers that analyze the economic impact of applying techniques of precision agriculture, since this impact must be analyzed individually for each area.

Keywords: profit, fertilizer, productivity, varied application.

1. Introdução

O objetivo da substituição das técnicas convencionais (aplicação uniforme de insumos) para as de agricultura de precisão (aplicação variada de insumos) consiste em se obter um dos seguintes resultados: (a) redução nos custos pela diminuição no uso dos insumos; (b) aumento da produtividade agrícola pela aplicação mais eficiente dos insumos e; (c) redução na poluição da água e do ambiente. Entretanto, conforme descrito por Costa & Guilhoto (2013), estudos que mensuraram a redução de insumos aplicados e o aumento da produtividade são divergentes e não apresentam tendências similares. Isto pode ser um resultado esperado, uma vez que a eficácia destas técnicas depende do ambiente em que a mesma é empregada.

Assim, o presente trabalho buscou elaborar alguns dos principais fatores condicionantes para do êxito no uso da agricultura de precisão. Foram analisadas as condições para a redução no uso de insumos e para o aumento de produtividade. Estes dois fatores foram analisados porque são eles que geram o aumento do lucro para o produtor rural e, portanto, é o que define a sua implementação. Os ganhos ambientais da aplicação diferenciada

de insumos não foram objetivo deste estudo por dois motivos: não representam ganho financeiro imediato para o produtor rural e; sempre estão presentes quando comparados à aplicação uniforme.

Para atingir ao objetivo proposto, foram analisadas as diferenças na renda do produtor originadas da adoção uniforme ou diferenciada, para o insumo fertilizante químico. A escolha deste insumo justifica-se uma vez que levantamentos feitos (Whipker & Akridge, 2009) indicam que a aplicação diferenciada de fertilizantes é a técnica mais usual entre os adotantes da agricultura de precisão. A seguir (seção 2) tem-se os métodos e materiais aplicados para as simulações que são apresentadas nos resultados (seção 3) e conclusões (seção 4) deste trabalho.

2. Materiais e Métodos

Supondo que haja variabilidade nas propriedades químicas da lavoura, espera-se que, com a utilização das técnicas de agricultura de precisão para aplicação variada de fertilizantes, a função de custo não seja única para toda lavoura. Assim, considerando uma lavoura, definida pela letra A , com n áreas de manejo com características químicas diferentes, as variações (Δ) no lucro (π), na quantidade de insumo (I) e na produtividade (X) usando aplicação variada ou invés da aplicação uniforme de fertilizante são obtidas da seguinte maneira:

$$\Delta\pi = \sum_{i=1}^n \%Area_i * \pi_i - \pi_A \quad (1)$$

$$\Delta I = \sum_{i=1}^n \Delta I_i - \Delta I_A \quad (2)$$

$$\Delta X = \sum_{i=1}^n \%Area_i * X_i - X_A \quad (3)$$

Assim, os resultados obtidos das equações de (1) a (3) são analisados, respectivamente, da seguinte maneira: qual o ganho de lucro para o produtor caso seja realizada a aplicação variada, e não a aplicação uniforme de fertilizantes?; qual a quantidade de fertilizantes economizado na aplicação variada em relação à aplicação uniforme? e; qual o aumento na produtividade média da lavoura caso seja utilizada a aplicação variada, ao invés da aplicação uniforme de fertilizantes?

Adotou-se uma função aleatória que pode ser utilizada para descrever uma função de produção agrícola qualquer. A função é descrita na equação (4).

$$X = 1 + 0,35 * I - 0,003 * I^2 \quad (4)$$

onde X é a produtividade, em toneladas por hectare (ha), e I é quantidade de fertilizantes, em sacas de 60 kg, por ha. Assim, com 1 saca*ha⁻¹ de fertilizantes a produtividade da lavoura sob esta função de produção é de 1,3 ton*ha⁻¹. Já com 119,5 sacas*ha⁻¹ de fertilizantes a produtividade da lavoura seria nula. Isto mostra que esta função tem um ponto de máximo.

O cálculo das variações descritas nas equações de (1) a (3) foi realizado considerando ainda a interação de diferentes situações (cenários) que pode ser observados na lavoura.

2.1. Cenário analisados

Inicialmente, ao considerarmos uma lavoura que pode ser trabalhada com uso de agricultura de precisão para aplicação de fertilizantes, precisamos definir o número de áreas de manejo com fertilidades distintas existentes nesta lavoura. Assim, a primeira variável a ser considerada é o número destas áreas de manejo (fator FA), onde: FA.1 são 16 zonas e FA.2 são 40 zonas de manejo.

Outros fatores relacionados à variabilidade dos solos que podem contribuir para a eficiência desta técnica são: grau de variação que a fertilidade desta área apresenta (fator FB) e o tamanho de cada uma destas subáreas (fator FC). Para o cenário FB, foi considerada a zona de maior fertilidade com uma necessidade de uso de 0 sacas de fertilizantes por ha. Em FB.1 a zona de menor fertilidade necessita de 13 sacas de fertilizantes por ha e em FB.2 a zona de menor fertilidade necessita de 26 sacas de fertilizantes por ha. Já no cenário FC.1, todas as zonas tem o mesmo tamanho. No cenário FC.2 considera-se que 95% da área total da lavoura está em apenas 25% das zonas com menor fertilidade e no cenário FC.3 que 95% desta área se concentra em 25% das zonas de maior fertilidade.

A quantidade de insumo e a produtividade agrícola resultante do uso da técnica de agricultura de precisão (aplicação variada de fertilizante) deve ser comparada à aplicação uniforme deste insumo. Entretanto, dependendo da amostragem de solo realizada para a aplicação uniforme de fertilizantes a técnica de aplicação uniforme pode apresentar diferentes resultados sobre a quantidade de insumo e a produtividade. Neste sentido, se tivermos os locais onde são feitas as amostragens de solo para aplicação uniforme de fertilizantes (fator FD) realizada apenas nas zonas mais férteis, ou nas menos férteis, ou em todas as subáreas, os impactos sobre a diferença da quantidade de insumos e da produtividade entre a aplicação variada e a uniforme serão diferentes. Consequentemente, o lucro do produtor também será afetado. Para avaliar esta característica foram considerados quatro cenários: (D.1) todas as subáreas foram amostradas; (D.2) cerca de 10% das subáreas mais produtivas e de 10% das subáreas menos produtivas amostradas; (D.3) apenas cerca de 10% das subáreas menos produtivas amostradas; (D.4) apenas cerca de 10% das subáreas mais produtivas amostradas.

3. Resultados e Discussão

Da interação dos cenários analisados tem-se, na Figura 1, os resultados da variação do lucro do produtor ao passar da aplicação uniforme para aplicação variada de fertilizantes, sem considerar o aumento de custo tecnológico. Verifica-se que mudanças no número de áreas de manejo (FA) não é uma variável que influenciou as maiores alterações na variação do lucro do produtor pela mudança tecnológica. Por outro lado, a variação no grau de fertilidade do solo entre a área de manejo menos e mais fértil da lavoura (FB) mostra-se como uma das principais variáveis que influencia na variação do lucro do produtor e que, portanto, deve ser um fator chave para decisão do produtor em relação a mudança na tecnologia de aplicação de fertilizantes.

Isto mostra também a importância de se realizar mais análises econômicas desta mudança tecnológica para diferentes realidades observadas na variação do grau de fertilidade dos solos, ajudando o produtor na tomada de decisão para diferentes lavouras.

Nos estudos comparativos dos impactos do uso da aplicação uniforme com a aplicação variada de fertilizantes, outras duas variáveis (FC e FD) podem igualmente alterar a variação no lucro do produtor devido a mudança tecnológica e os resultados descritos na Figura 1 ilustram este fato. Comparando aqueles resultados obtidos quando a amostragem de solo utilizada para proceder à aplicação uniforme de fertilizantes foi realizada considerando todas as diferentes áreas de manejo (FD.1) com os resultados obtidos quando esta amostragem foi realizada apenas em parte da área (FD.3 e FD.4 são os cenários onde esta amostragem é mais desuniforme) verifica-se como a variação no ganho de lucro do produtor pode ser manipulado por estas condições. Adicionando a isto a diferença na proporção que cada zona de manejo pode ocorrer na lavoura (variável FC), verifica-se que a diferença neste resultado pode variar, apenas com os cenários analisados, entre R\$7/ha/ano a R\$887/ha/ano (para as condições do cenário FA.1).

Por este resultado pode-se concluir que estudos de comparação dos efeitos da aplicação uniforme e variada de fertilizantes devem definir as condições da lavoura (FC) e da amostragem de solo para a aplicação uniforme (FD) realizada. Sem estes critérios estabelecidos, quaisquer comparações dos resultados entre estas duas tecnologias não podem ser consideradas como reproduzíveis em outras situações. Além disto, observa-se que grandes aumentos no lucro do produtor podem ser obtidos apenas pela mudança na amostragem de solo utilizada para aplicação uniforme (variável FD), sem necessidade de alteração na tecnologia de aplicação de fertilizantes.

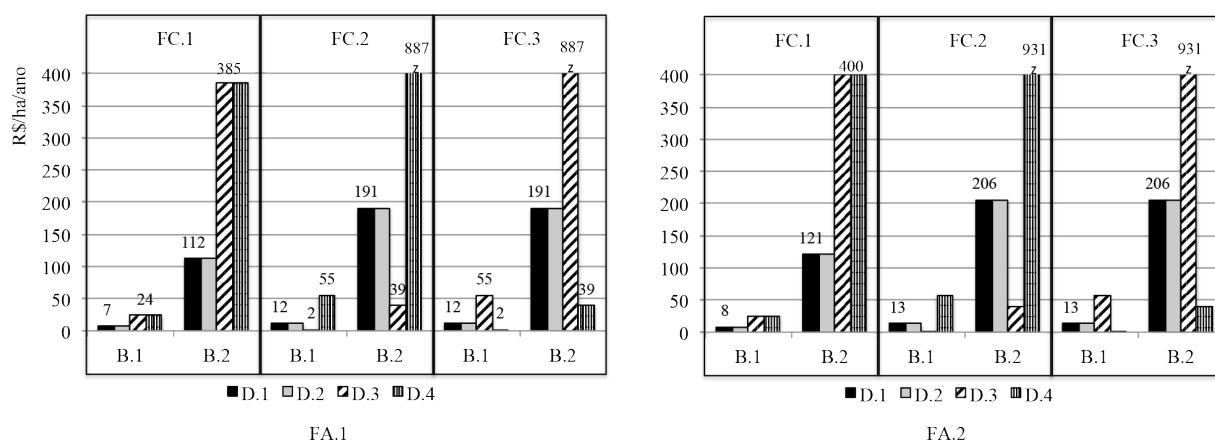


Figura 1. Variação do lucro do produtor pela mudança da aplicação uniforme para a aplicação variada de fertilizantes, em Reais por ha/ano

Verifica-se na Figura 1 que, apesar de ser em magnitudes diferentes, sempre observa-se algum ganho na variação do lucro do produtor ao alterar a tecnologia de aplicação. A questão é definir até que ponto este ganho na variação do lucro é superior ao custo da mudança. Entretanto, com relação aos resultados de variação na produtividade e na quantidade de fertilizantes aplicados ao mudar a tecnologia de aplicação dos mesmos, os resultados (apresentados na Tabela 1) são divergentes. Observa-se aumento de produtividade (sem alteração ou com aumento na quantidade de fertilizante aplicado) para algumas situações e redução na produtividade com redução na quantidade de fertilizante aplicado em outras.

Este resultado demonstra que aqueles dois primeiros objetivos identificados para justificar o uso da agricultura de precisão (a. redução nos custos pela diminuição no uso dos insumos; b. aumento da produtividade agrícola pela aplicação mais eficiente dos insumos) podem não estar bem definidos. Como pode ser observado pela simulação de alguns cenários descritos na Tabela 1, verificamos que o uso da agricultura de precisão não necessariamente reduz o uso de insumo ou aumenta a produtividade, mas sim, aumenta o ganho de lucro para o produtor.

Tabela 1. Variação da produtividade agrícola e na quantidade de fertilizantes utilizado ao realizar a mudança da aplicação uniforme para a aplicação variada de fertilizantes.

		FC.1		FC.2		FC.3	
		FB.1	FB.2	FB.1	FB.2	FB.1	FB.2
Variação na produtividade agrícola, em tonelada por ha ao ano				FA.1			
	FD.1	0.01	0.18	0.38	1.75	-0.34	-1.13
	FD.2	0.01	0.18	0.38	1.75	-0.34	-1.13
	FD.3	-0.42	-1.22	-0.1	-0.35	-0.73	-1.84
	FD.4	0.5	2.48	0.91	4.74	0.11	0.48
				FA.2			
	FD.1	0.01	0.2	0.4	1.83	-0.35	-1.16
	FD.2	0.01	0.2	0.4	1.83	-0.35	-1.16
	FD.3	-0.43	-1.22	-0.09	-0.31	-0.75	-1.85
	FD.4	0.51	2.53	0.94	4.89	0.1	0.44
Variação na quantidade de fertilizantes, em sacas por ha ao ano				FA.1			
	FD.1	0	0	2.4	9.6	-2.4	-9.6
	FD.2	0	0	2.4	9.6	-2.4	-9.6
	FD.3	-3.1	-12.3	-0.7	-2.7	-5.5	-21.9
	FD.4	3.1	12.3	5.5	21.9	0.7	2.7
				FA.2			
	FD.1	0	0	2.5	10	-2.5	-10
	FD.2	0	0	2.5	10	-2.5	-10
	FD.3	-3.1	-12.4	-0.6	-2.5	-5.6	-22.4
	FD.4	3.1	12.4	5.6	22.4	0.6	2.5

4. Conclusões

Verificou-se que não se justifica a produção de trabalhos científicos de impacto da aplicação variável de fertilizante sem que seja definido como foi realizada a amostragem de solo na aplicação uniforme, que é a base para avaliação dos ganhos da aplicação variada. Além disto, não se pode afirmar que a agricultura de precisão reduz insumo e, ou, aumenta a produtividade. De maneira geral, um dos casos irá ocorrer dependendo das condições da lavoura e da amostragem feita para aplicação uniforme.

O fator que mais influenciou para ganho de lucratividade do produtor usando ferramentas de agricultura de precisão na aplicação de fertilizantes (em relação a aplicação uniforme) foi a amostragem realizada para a aplicação uniforme. Assim, apenas a correção do sistema de amostragem do solo, sem mudar a tecnologia de aplicação de fertilizantes, pode gerar considerável aumento de lucro para o produtor rural. Adicionalmente, análises econômicas desta mudança tecnológica devem ser melhor analisadas em estudos futuros considerando diferentes e mais realistas variações do grau de fertilidade dos solos, para ajudar a tomada de decisão do produtor.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao CNPq pelo apoio financeiro fornecido ao trabalho.

Referências

- COSTA, C.C.; GUILHOTO, J.J.M. Impactos potenciais da agricultura de precisão sobre a economia brasileira. *Revista de Economia e Agronegócio*, vol. 10, n. 2, p.177-204. 2013.
- WHIPKER, L.D.; AKRIDGE, J.T. Precision Agricultural Services: dealership survey results. Center for Food and Agricultural Business at Purdue University. Working Paper #09-16. September 2009.



ÍNDICES DE VEGETAÇÃO PARA DETECÇÃO DE MURCHA DE *CERATOCYSTIS* EM EUCALIPTOS - UM ESTUDO UTILIZANDO VANTS

A.A. Chaves¹, A.B. Colturato¹, J.R. Souza¹, D.F. Wolf¹, E.L. Furtado², K.R.L.J.C. Branco¹

(1) Instituto de Ciências Matemáticas e de Computação, ICMC/USP, Avenida Trabalhador São-Carlense, 400, 13566-590, São Carlos, SP, arthurac@usp.br, adimara@gmail.com, jrsouza@icmc.usp.br, denis@icmc.usp.br, kalinka@icmc.usp.br

(2) Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, FCA/UNESP, Rua José Barbosa de Barros, 1780, 18610-307, Botucatu, SP, elfurtado@fca.unesp.br

Resumo: O potencial de índices de vegetação para detecção de doenças em plantas tem sido objeto de diversas pesquisas. Índices de vegetação são valores obtidos a partir de manipulação matemática de medidas da reflectância espectral e podem ser aplicados na detecção e monitoramento de doenças e pragas em plantações. Este estudo trata de uma avaliação de diferentes índices de vegetação para detecção da murcha de *Ceratocystis* em árvores de eucalipto. Um experimento foi conduzido em uma plantação em Lençóis Paulista – SP. A abordagem emprega o uso de um VANT (veículo aéreo não tripulado) com um sensor embarcado para obtenção de imagens contendo as bandas do infravermelho próximo, vermelho e verde.

Palavras-chave: *Ceratocystis fimbriata*, imagem aérea, eucalipto, VANT.

VEGETATION INDICES FOR THE DETECTION OF *CERATOCYSTIS* WILT IN EUCALYPTUS - A STUDY USING UAVS

Abstract: The potential utilization of vegetation indices for measuring plant diseases has been the subject of plenty of research. Vegetation indices are values generated by the mathematical manipulation of reflectance measurements from two or more spectral wavelengths and can be applied to the detection and monitoring of plant diseases. This paper deals with the evaluation of different vegetation indices for the detection of *Ceratocystis* wilt in eucalyptus plants. An experiment was conducted in a commercial area of eucalyptus in Lençóis Paulista, SP, Brazil. The approach employs UAV (*unmanned aerial vehicle*) with an embedded near-infrared camera to collect the images, which are processed after the flight.

Keywords: *Ceratocystis fimbriata*, aerial image, eucalyptus, UAV.

1. Introdução

Plantações de eucalipto têm assumido um papel importante na economia nacional para a produção de madeira, celulose e papel, por exemplo. Como outras espécies de planta, eles são suscetíveis a infecção por diversos patógenos, como a murcha de *Ceratocystis*.

A murcha de *Ceratocystis* é causada pelo *Ceratocystis fimbriata* Ellis et. Halsted, um fungo de rápida disseminação, de difícil controle e que afeta plantas em diversos estágios de desenvolvimento. Seu principal sintoma é a formação de estriações radiais escuras nas seções transversais do tronco (FERREIRA; MILANI, 2002).

Alguns estudos têm empregado o uso de imagens infravermelhas para detectar e estimar o dano causado por doenças como mancha marrom da cevada, ferrugem, vírus do nanismo amarelo em aveia e oídio em trigo (CLARK et al., 1981), além das pequenas aeronaves rádio-controladas como plataformas para obtenção de imagens aéreas de baixa altitude para detecção de doenças em plantações e monitoramento de problemas ambientais (KASILE, J.D.; 1994; MCGEER, T.; 1994; MCCREIGHT, R.W. et al., 1994).

Segmentação é um método de processamento de imagens que consiste em dividir uma imagem em um conjunto de regiões que representam áreas significativas, como plantações, regiões urbanas ou florestas (SHAPIRO, L.G. et al., 2001). Segmentação de imagens pode ser feita por meio de limiarização dos valores dos pixels ou de dados extraídos da própria imagem. Índices de vegetação são um bom exemplo de dados que podem ser usados para segmentação.

O NDVI (*normalized difference vegetation index*) (ROUSE et al., 1973) é um índice de vegetação calculado a partir da diferença entre as reflectâncias das bandas do infravermelho próximo (NIR) e do vermelho. O NNIR (*normalized near-infrared*) (SRIPADA et al., 2006) é calculado pela normalização da intensidade do canal

NIR, dividindo o valor do NIR pela soma dos canais verde, vermelho e NIR. Já o PVI (*perpendicular vegetation index*) (PERRY, C. JR. et al., 1984) é calculado pela distância entre um pixel e uma reta de regressão linear.

Neste trabalho, os três índices citados são usados para segmentar árvores doentes e saudáveis. Foram avaliados quatro casos: NDVI, NNIR, NDVI combinado com PVI e NNIR combinado com PVI. O objetivo foi avaliar a performance de cada um deles em termos de sensibilidade, acurácia e precisão, e verificar qual índice ou combinação de índices produz os melhores resultados na detecção de árvores de eucalipto infectadas com murcha de *Ceratocystis*.

2. Materiais e Métodos

Para cada pixel na imagem pode-se calcular os valores dos índices de vegetação a partir das intensidades dos diferentes canais do próprio pixel. O NDVI, NNIR e PVI são obtidos por meio das Equações 1, 2 e 3, respectivamente.

$$NDVI = \frac{(NIR - R)}{(NIR + R)} \quad (1)$$

$$NNIR = \frac{NIR}{NIR + R + G} \quad (2)$$

$$PVI = \frac{b \cdot NIR - R + a}{\sqrt{b^2 + 1}} \quad (3)$$

NIR, R e G são, respectivamente, as intensidades dos canais infravermelho próximo, vermelho e verde do pixel. As constantes a e b são obtidas por meio da regressão linear ($NIR = a + R \cdot b$).

Uma vez calculado o valor do índice de vegetação, uma limiarização é ser feita para classificar esse pixel como “doente”, “saudável” ou “solo”. Por exemplo, se o NDVI de um pixel for maior que 0,25, ele é considerado “saudável” e é pintado de verde; se estiver entre 0,1 e 0,25, é considerado “doente” e é pintado de vermelho; e for menor que 0,1, é considerado como solo e é pintado de preto. Esta metodologia é descrita na Figura 1.

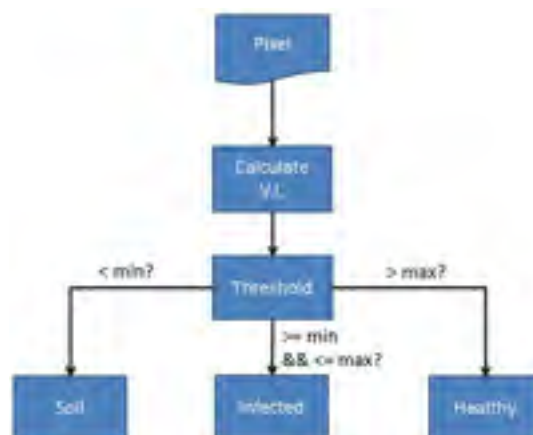


Figura 1. Metodologia proposta.

Para avaliar sua performance, o sistema descrito foi implementado e testado usando imagens aéreas obtidas por uma câmera multiespectral acoplada em um VANT eBee produzido pela Sensefly¹¹. A área observada é uma plantação de eucaliptos em Lençóis Paulista - SP na qual algumas árvores estão infectadas com murcha de *Ceratocystis*.

3. Resultados e Discussão

A primeira imagem processada pode ser vista na Figura 2a, que mostra uma região que contém uma única árvore infectada (parte superior direita) e uma pequena parte de solo (parte inferior esquerda). Os resultados mostram que todos os quatro algoritmos foram capazes de detectar a árvore doente. Os índices individuais (NDVI e NNIR) classificaram uma grande quantidade de solo como sendo árvores doentes. Entretanto, quando combinados com PVI, a quantidade de falsos positivos diminuiu. As imagens resultantes da segmentação e os valores de

¹ www.sensefly.com

sensibilidade, precisão e acurácia para cada algoritmo podem ser observados na Figura 2 e na Tabela 1, respectivamente.

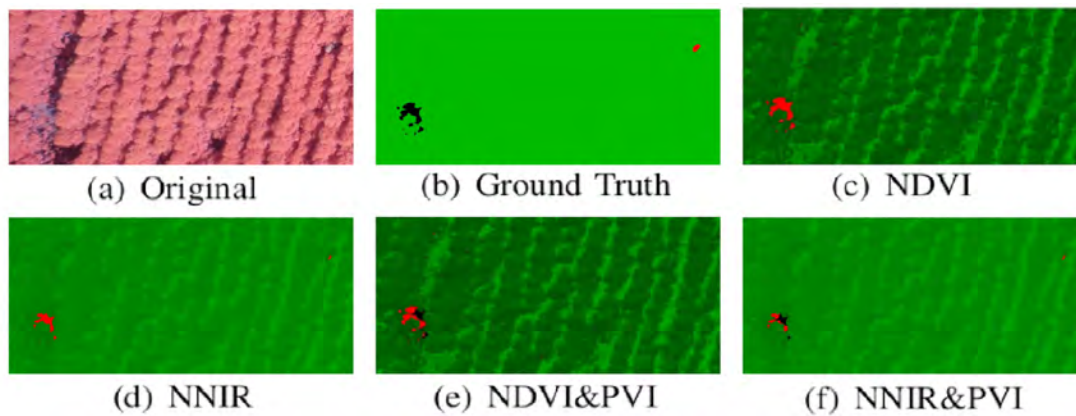


Figura 2. Imagem original (a), *Ground truth* (b) e imagens classificadas por NDVI (c), NNIR (d), NDVI & PVI (e) e NNIR & PVI (f).

Tabela 1. Valores de sensibilidade, precisão e acurácia da imagem para a Figura 2.

Índice de Vegetação	Sensibilidade %	Precisão %	Acurácia %
NDVI	9,54	99,76	99,35
NNIR	4,34	24,22	99,39
NDVI & PVI	13,39	99,28	99,48
NNIR & PVI	8,29	24,22	99,52

A segunda imagem processada (Figura 3a) representa uma tarefa mais difícil, pois algumas das árvores infectadas têm uma cor muito parecida com a da vegetação rasteira. Os resultados indicam que mesmo com algumas árvores infectadas sendo classificadas como saudáveis, NNIR & PVI detectou corretamente pelo menos uma das plantas doentes enquanto os outros três algoritmos não obtiveram bons resultados visto que classificaram um alto número de falsos positivos. As imagens resultantes da segmentação e os valores de sensibilidade, precisão e acurácia para cada algoritmo podem ser observados na Figura 3 e na Tabela 2, respectivamente.

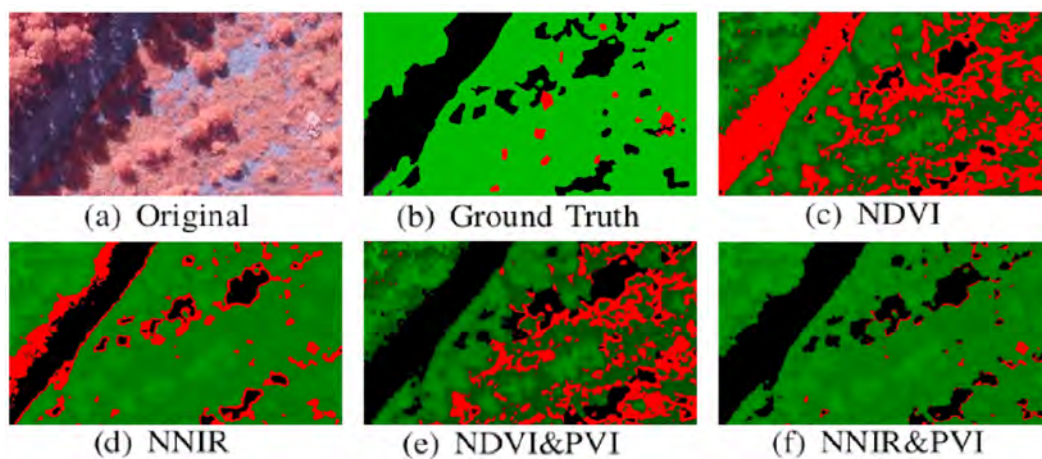


Figura 3. Imagem original (a), *Ground truth* (b) e imagens classificadas por NDVI (c), NNIR (d), NDVI & PVI (e) e NNIR & PVI (f).

Tabela 2. Valores de sensibilidade, precisão e acurácia da imagem para a Figura 3.

Índice de Vegetação	Sensibilidade %	Precisão %	Acurácia %
NDVI	2,08	68,40	59,34
NNIR	2,16	23,10	83,36
NDVI & PVI	4,00	67,20	74,67
NNIR & PVI	12,72	21,91	90,80

Os resultados indicam que os índices individuais não são muito efetivos, pois apresentam uma grande quantidade de falsos positivos, isto é, regiões de solo ou vegetação rasteira classificadas como se fossem árvores de eucalipto infectadas.

Para reduzir a quantidade de falsos positivos, o PVI foi implementado. Ao combiná-lo com outros índices de vegetação, como NDVI e NNIR, foi verificado que a maior parte dos falsos positivos foram filtrados após a combinação. Além disso, a combinação do NNIR e PVI apresentou melhores resultados em relação à remoção de falsos positivos quando comparado a combinação do NDVI e PVI. Entretanto, NNIR & PVI também reduziu a quantidade de pixels verdadeiros positivos.

4. Conclusões

Índices de vegetação são muito importantes para a identificação de áreas com vegetação, plantas infectadas e solo. Neste artigo foram avaliados alguns índices de vegetação aplicados individualmente ou em conjunto.

Mesmo tendo apresentado falsos positivos, índices de vegetação proveem informações muito boas sobre áreas de eucalipto infectadas. Além disso, VANTs conseguem sobrevoar grandes áreas rapidamente, o que permite um tratamento de precisão muito mais eficaz em grandes plantações.

Apesar dos bons resultados obtidos pelos índices de vegetação, trabalhos futuros devem fazer uso não somente deles, mas também de informações de assinaturas multiespectrais para um diagnóstico mais preciso de doenças de plantas.

Agradecimentos

Os autores agradecem o apoio do CNPq, processo 155288/2014-8, e da FAPESP, processo 2012/08498-5.

Referências

- CLARK, R.V.; GALWAY, D.A.; PALIWAL, Y.C. Aerial infrared photography for disease detection in field plots of barley oats and wheat. *Phytopathology*, p. 867, 1981.
- FERREIRA, F.A.; MILANI, D. Diagnose visual e controle de doenças abióticas e bióticas do eucalipto no Brasil. *International Paper*, Mogi-Guaçu, 2002.
- KASILE, J.D. Mini-platform/mini-format aerial photography. In: *Proceedings of the First International Airborne Remote Sensing Conference*, 1., 1994, Strasbourg, France. p.363-371.
- MCCREIGHT, R.W.; WARING, R.H.; CHEN, C.F. Airborne environmental analysis using ultralight aircraft system. In: *Proceedings of the First International Airborne Remote Sensing Conference*, 1., 1994, Strasbourg, France. p.384-392.
- MCGEER, T.. Very small autonomous aircraft for economical long-range deployment of lightweight instruments. In: *Proceedings of the First International Airborne Remote Sensing Conference*, 1., 1994, Strasbourg, France. p.329-339.
- PERRY, C. JR.; LAUTENSCHLAGER, L.F. Functional Equivalence of Spectral Vegetation Indices. *Remote Sensing of Environment*, v.14, p. 169-182, 1984.
- ROUSE J. W., HAAS, R. H, SCHELL, J. A. & DEERING D. W. Monitoring vegetation systems in the Great Plains with ETRS. In: *Third ETRS Symposium*, NASA SP353, Washington, DC. 1:309-317. 1973.
- SHAPIRO, L.G.; STOCKMAN, G.C. *Computer Vision*. 1st ed. New Jersey: Prentice-Hall, 2001.
- SRIPADA, R.P.; HEINIGER, R.W.; WHITE, J.G.; MEIJER, A.D. Aerial color infrared photography for determining early in-season nitrogen requirements in corn. *Agronomy Journal*, v.98, p. 968-977, 2006.



EQUIPAMENTO DE MEDIDA DE CONDUTIVIDADE ELÉTRICA APARENTE DO SOLO

L.M. Rabello¹, R.Y. Inamasu¹, A.C. Bernardi²

(1) Embrapa Instrumentação, Rua XV de Novembro, 1452, 13560-970, São Carlos, SP,
ladislau.rabello@embrapa.br, ricardo.inamasu@embrapa.br,

(2) Embrapa Pecuária Sudeste, Rodovia Washington Luiz, Km 234, 13560-970, São Carlos, SP,
alberto.bernardi@embrapa.br

Resumo: O A medida de condutividade elétrica aparente (CE_a) do solo vem sendo muito usada e se tornando uma importante ferramenta para a prévia avaliação da área a ser estudada, facilitando as definições das zonas de manejo. Alguns sistemas são empregados, porém de origem estrangeira. Assim, esse trabalho descreve um sistema para a medida e mapeamento da condutividade elétrica aparente do solo de maneira automática e manual.

Palavras-chave: agricultura de precisão; condutividade elétrica; sistema quatro pontos; mapeamento.

SOIL ELECTRICAL APPARENT CONDUCTIVITY SYSTEM

Abstract: The measurement of electrical apparent conductivity (EC_a) of the soil has been widely used and is becoming an important tool for a preliminary assessment of the area under evaluation towards definition-management zones. Some systems are used, however of foreign origin. Hence, this paper describes a prototype for measuring and mapping soil electrical apparent conductivity automatically and manually.

Keywords: precision agriculture; electrical conductivity; four points system; mapping.

1. Introdução

A agricultura sustentável é vista como a mais viável para atender a crescente demanda de produção de alimentos. Sua concepção baseia-se em um delicado balanço entre maximizar a produção, mantendo a estabilidade econômica e ao mesmo tempo minimizando a utilização dos recursos naturais finitos, com o intuito de diminuir os impactos ambientais nocivos originados pela utilização de agroquímicos poluentes.

Manter a produtividade agrícola em fase com o crescimento populacional é um grande desafio para a agricultura sustentável, por isso a agricultura de precisão é apontada como uma importante ferramenta.

Durante muito tempo, tanto plantações como solos, sempre foram gerenciados de forma homogênea, não havendo em conta as inerentes variações em toda a sua extensão, definidas como variabilidade espacial, sendo essas apontadas desde os anos 70 com os trabalhos de Nielson e colaboradores (NIELSON et. al., 1973).

A localização e o mapeamento das regiões e sítios, onde ocorre uma variação dentro da região de estudo, ficou muito facilitado com a introdução do *GPS* (sistema de posicionamento global), mas ainda necessita de outras ferramentas que possibilite fazer um estudo rápido e qualitativo dentro de grandes áreas.

A maior dificuldade está no número de amostras a serem coletadas para o estudo das propriedades do solo e plantas em uma área de grande dimensão, na qual procura-se entender o porquê da variabilidade local em relação a toda a área.

Uma solução encontrada baseou-se em uma técnica para a prospecção e estudos subterrâneos com a finalidade de encontrar água, minérios, entre outros, que fundamenta-se no estudo da variação da condutividade elétrica do solo, sendo uma forma não evasiva e acessível de estudar as camadas subterrâneas através da facilidade ou dificuldade que a amostra oferece a passagem de uma quantidade de corrente elétrica.

A Embrapa, com seus trabalhos em agricultura de precisão, utilizou largamente a metodologia de condutividade elétrica do solo, com a aquisição de sistemas importados, porém devido a sua arquitetura, dificultava o manuseio em áreas afins, de pesquisa nos campos experimentais da Embrapa, tal como, medidas pontuais em plantações de uva, onde o tipo e método de plantio dificultam muito a entrada do sistema importado.

Desta maneira, a Embrapa Instrumentação previu a construção de um sistema microcontrolado para a medida de condutividade elétrica do solo que atendessem as necessidades das pesquisas em agricultura de precisão, adaptado segundo as suas necessidades de medida, aquisição de dados e que pudesse ser usado em vários tipos de solos e plantações.

2. Materiais e Métodos

A medida da condutividade elétrica é feita usando-se uma amostra de forma geométrica definida, em geral, retangular ou cilíndrica de dimensões conhecidas (RUNYAN, 1975).

Tomando-se como base uma amostra de forma retangular, como ilustrado na figura 1.

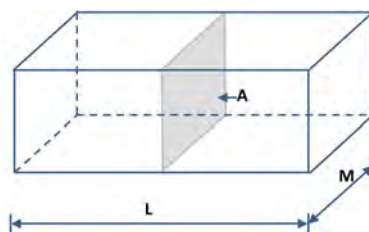


Figura 1. Exemplo de amostra retangular, com comprimento L, Largura M e área transversal A.

A resistividade elétrica para a amostra da figura 1 é calculada segundo a seguinte equação:

$$R = \rho \frac{L}{A} \quad (1)$$

onde: R = resistência elétrica em ohms [Ω];

ρ = resistividade elétrica do material em ohms.centímetros [$\Omega \cdot \text{cm}$];

L = comprimento da amostra em centímetros [cm];

A = área de seção transversal da amostra em centímetros quadrados [cm^2];

O valor da resistência elétrica (R) é calculado pela lei de Ohm, ou seja:

$$V = R \cdot I \quad (2)$$

Para a medida de resistividade elétrica em amostras não uniformes e de dimensões não definidas é usado o metodologia de quatro pontos (SMITS, 1958), que consiste na utilização de quatro hastes de metal alinhadas geometricamente em linha, conforme ilustrado na figura 2.

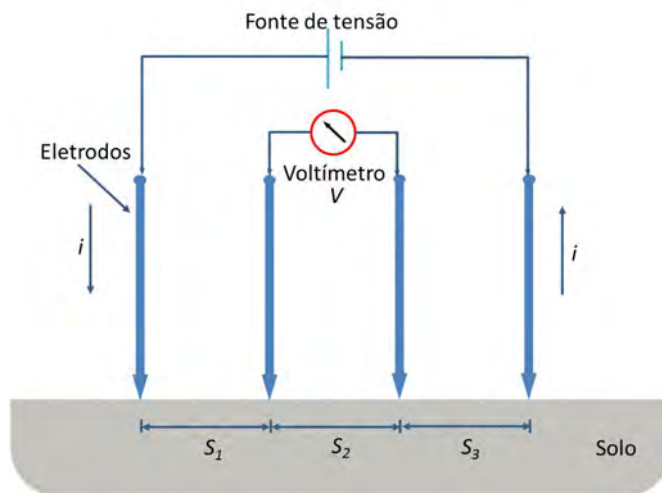


Figura 2. Esquema da metodologia de quatro pontos

Uma corrente elétrica é aplicada entre as hastes mais externas e uma diferença de potencial é medida entre os dois eletrodos internos, através de um voltímetro.

Conhecido o valor da corrente e o valor de tensão a resistividade elétrica é então calculada por meio da seguinte equação:

$$\rho = \frac{2\pi \left(\frac{V}{I} \right)}{\left[\frac{1}{S_1} + \frac{1}{S_2} - \frac{1}{(S_1 + S_2)} - \frac{1}{(S_2 + S_3)} \right]} \quad (3)$$

onde:

ρ = resistividade elétrica em ohms.centímetros, [$\Omega \cdot \text{cm}$];

V = diferença de potencial em volts, [V];

I = corrente elétrica em Ampéres, [A];

S_x = distâncias entre eletrodos em centímetros, [cm].

À distância S_x entre os eletrodos internos está correlacionada com a profundidade da região em que se deseja medir a resistividade elétrica.

Uma vez conhecida a resistividade elétrica, pode-se agora calcular a condutividade elétrica, que é definida como o inverso da resistividade elétrica, calculada pela equação abaixo :

$$\sigma = \frac{1}{\rho} \quad (4)$$

O sistema de medida da condutividade elétrica aparente do solo. Utiliza como processador central um microprocessador de fabricação da Microchip Technology (<http://www.microchip.com>) decodificado como PIC18F258. O diagrama de bloco do sistema é ilustrado na figura 3.

O sistema é composto por uma fonte de corrente alternada para a injeção da corrente nos dois eletrodos externos e dois voltímetros de leitura de tensão para os dois eletrodos internos. São usados dois voltímetros, sendo que um tem ganho unitário e o segundo com um ganho de 3X para o valor da tensão lida. Possui três filtros sintonizados na frequência da fonte de corrente para eliminação de ruídos de sinal; armazenamento de dados em memória ram com capacidade de 64 kbytes; mostrador de cristal lcd 16x2 de 32 caracteres, teclado de 4 posições e porta serial RS232 para comunicação externa e entrada de sinal de GPS. Na figura 4 é ilustrada uma foto do sistema montado.

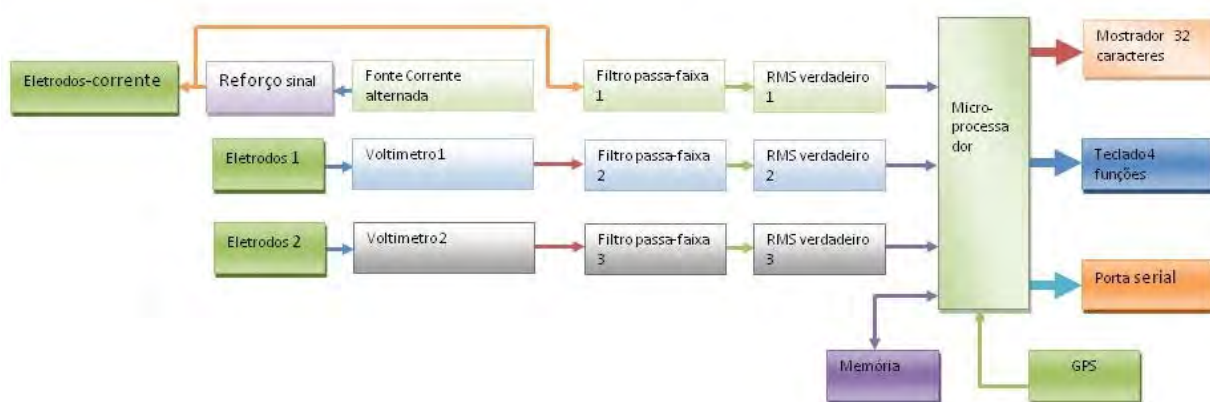


Figura 3. Diagrama de bloco do sistema desenvolvido para medida de condutividade elétrica aparente do solo.



Figura 4. Sistema de medida de condutividade elétrica aparente do solo.

3. Resultados e Discussão

Os sistema foi testado em várias áreas experimentais da Embrapa

A figura 5 ilustra uma tomada de medidas utilizando o sistema desenvolvido em uma área de plantação de videiras no estudo e definição de áreas homogêneas para essa cultura.

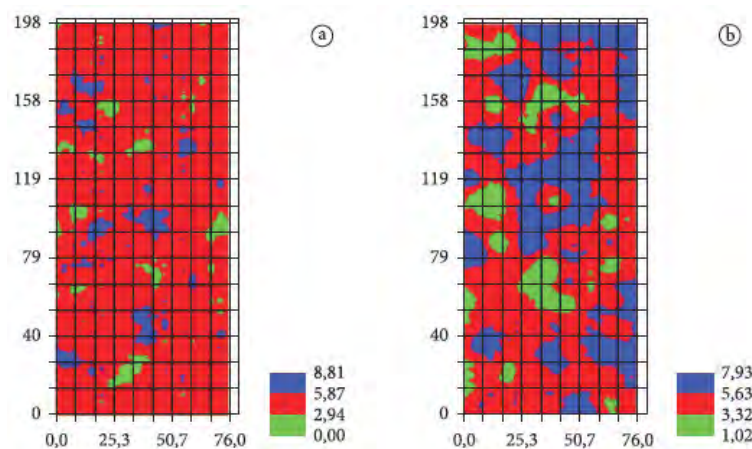


Figura 5. Mapas de zonas homogêneas de condutividade elétrica aparente do solo, cultura de videira, na região do Semiárido, Brasil.

4. Conclusões

O sistema mostrou-se adequado para medidas de condutividade elétrica aparente do solo na forma manual e automática em áreas de difícil acesso e também de modo pontual permitindo ao usuário escolher e definir os pontos de medida.

O sistema também permite a sua adaptação a outros tipos de sensores, mas obedecendo a metodologia de quatros pontos, tal como adaptação a implementos agrícolas que simulariam os eletrodos adaptados a esse fim.

Agradecimentos

A Embrapa Instrumentação, através do projeto MP1 agricultura de precisão que possibilitou o desenvolvimento e construção do sistema de medida de condutividade elétrica aparente do solo. Aos parceiros da rede nacional de agricultura de precisão que testaram e validaram o sistema nos mais diversos campos experimentais da Embrapa. Aos coordenadores do MP1-Agricultura de Precisão, e ao Prof. José Paulo Molin pelos incentivos e sugestões na confecção do sistema.

Referências

- NIELSEN, D.R.; BIGGAR, J.W.; ERH, K.T. Spatial variability of field-measurement soil-water properties. *Hilgardia*, Berkeley, v. 42, n. 7, p. 215-259, 1973;
- RUNYAN, W.R. Semiconductor measurement and instrumentation. New York: McGraw-Hill book, c1975, Cap. 3.
- SMITS, F.M., Measurement of sheet resistivities with the four-point probe, *Bell System Technical Journal*, New York, p. 711-718, May 1958.



SISTEMA DE ANÁLISE AUTOMATIZADA DO VIGOR DE SEMENTES

D.C. de Lima¹, L.A. de C. Jorge², E.L.L. Rodrigues¹, F.G. Gomes-Junior³

- (1) Escola de Engenharia de São Carlos (EESC-USP), Avenida Trabalhador São-Carlense, nº 400, 13566-590, São Carlos, SP, daniel.caio@usp.br, evandro@sc.usp.br
(2) Embrapa Instrumentação, Rua XV de Novembro, nº 1452, 13560-970, São Carlos, SP, lucio.jorge@embrapa.br
(3) Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz” (ESALQ/USP), Avenida Pádua Dias, nº 11, 13418-900, Piracicaba, SP, francisco1@usp.br

Resumo: A análise da qualidade de sementes é de fundamental importância para o sucesso de empreendimentos agrícolas. Um dos métodos utilizados é a análise do vigor das sementes, que complementa o teste de germinação. Neste trabalho é descrito o desenvolvimento de um sistema para análise do vigor de sementes de soja e milho baseado no crescimento das plântulas. Os resultados preliminares apresentados são animadores, porém ainda é necessária a validação do *software* junto aos usuários.

Palavras-chave: vigor, soja, milho, imagem, *software*.

AUTOMATED SYSTEM OF SEED VIGOR ANALYSIS

Abstract: Seed quality analysis is of a great importance to agricultural ventures' success. One method is the seed vigor analysis, which complements the germination test. This paper describes the development of a system that analyses the vigor of soybean and corn seeds based on seedlings growth. Preliminary results are encouraging, but it is still necessary to do software validation with users.

Keywords: vigor, soybean, corn, image, software.

1. Introdução

O sucesso de empreendimentos baseados na comercialização de produtos agrícolas de origem vegetal necessita de fornecimento de sementes de alta qualidade, garantindo que o produtor obtenha plantas vigorosas e produtivas. Sendo assim, pesquisas relacionadas à área de sementes buscam oferecer ao produtor novas tecnologias para assegurar o bom desempenho das sementes sob diversas condições ambientais (COSTA, 2008).

Um dos métodos de análise de sementes mais conhecidos é o teste de germinação (BRASIL, 2009), porém é considerado incompleto, pois não leva em consideração a relação das sementes com o ambiente de semeadura ou aspectos fisiológicos das sementes. Assim, foram criados os testes de vigor, de modo a complementar os resultados dos testes de germinação. Segundo a AOSA (1983), vigor de sementes é um conjunto de características da semente que determinam o potencial para gerar plântulas normais sob um conjunto amplo de condições ambientais.

O método tradicional de avaliação do vigor com base no crescimento de plântulas consiste em medir o comprimento de cada plântula presente no lote germinado com o auxílio de uma régua graduada em milímetros, sendo um processo demorado e subjetivo. Sendo assim, foram criadas soluções para automatizar o processo de análise de vigor de sementes. Em 1990, McCormac et al. descreve um sistema de visão computacional para avaliar o vigor de sementes de alface, porém, muito limitado. Sako (2000) desenvolveu um sistema de avaliação de vigor em plântulas de alface, no qual imagens eram capturadas por um *scanner* e era calculado o índice de vigor com base no crescimento e na uniformidade das plântulas. Sendo esta a metodologia a mais relevante, Hoffmaster et al. (2003) descreveu procedimentos para automatizar a avaliação do vigor em sementes de soja com base no sistema de Sako (2000), porém, com equações diferentes para os cálculos de crescimento e de uniformidade e com cinco métodos específicos para remover o cotilédones das plântulas. Outros trabalhos que envolvem aplicação de imagens na análise de sementes são brevemente descritos por Chaugule (2012).

O objetivo deste trabalho é propor uma nova metodologia para a análise automatizada do vigor de sementes de milho e de soja, dando continuidade a um trabalho anterior (LIMA et al., 2013), utilizando técnicas de processamento de imagens digitais, com principal ênfase nas metodologias testadas para a remoção do cotilédone das plântulas.

2. Materiais e Métodos

2.1. Germinação das sementes

As sementes foram germinadas no laboratório de sementes do Departamento de Produção Vegetal da Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz” (USP/ESALQ) em conformidade ao procedimento descrito pelas Regras para Análise de Semente (BRASIL, 2009). De forma geral, o procedimento consiste em colocar até 20 sementes devidamente posicionadas, com espaços bem definidos entre elas, sobre um papel de filtro. São realizadas várias repetições de 20 sementes para um mesmo lote, sendo que cada papel contendo as sementes é umedecido com água, enrolado e colocado em um saco plástico para conservar a umidade. Em seguida, as amostras são levadas ao germinador por um período que depende da espécie de semente (NAKAGAWA, 1999). No caso da soja e do milho, três dias de germinação foram suficientes.

Para avaliar o vigor de sementes, é medido o comprimento das partes componentes da plântula, hipocótilo e raiz primária, no caso da plântula de soja; e plúmula e raiz primária em plântulas de milho (Figura 1).

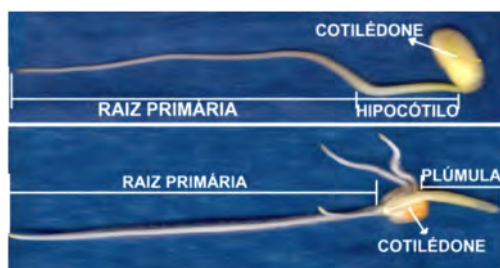


Figura 1. Plântulas de soja e milho e suas partes constituintes.

2.2. Aquisição das imagens

As imagens são capturadas por um *scanner* adaptado, assim como no trabalho de Sako (2000) e Hoffmaster (2004). O aparelho foi montado com a base para baixo no interior de uma caixa de alumínio, de modo que seja posicionado o rolo de papel aberto com as plântulas e fazendo com que a parte digitalizadora possa fazer a aquisição das imagens sem a interferência da iluminação externa. O dispositivo é mostrado na Figura 2.



Figura 2. *Scanner* adaptado para digitalização das imagens das plântulas.

As imagens obtidas para a utilização do software possuem resolução de 300 dpi (pontos por polegada) e valor 500 para a intensidade do brilho.

2.3 Desenvolvimento do Software

O *software* foi desenvolvido na linguagem de programação C#, utilizando como ambiente de desenvolvimento o Microsoft Visual Studio 2010¹, além das bibliotecas de visão computacional AForge.Net² e Emgu CV³. O processamento das imagens se inicia na decomposição da imagem RGB capturada pelo *scanner* em seus canais componentes, criando imagens em níveis de cinza. Assim também é feito com a imagem convertida do modelo de cores RGB para o modelo de cores HSV. Através de exaustivas operações de soma e subtração entre estas imagens, obteve-se uma imagem segmentada e com características de contorno realçadas, sendo esta obtida pela equação (1). Após a segmentação, a imagem é transformada em uma imagem binária.¹

¹ Disponível em: <http://www.microsoft.com/visualstudio/ptb/products/visual-studio-2010-express>

² Disponível em: <http://www.aforge.net.com/framework/downloads.html>

³ Disponível em: http://www.emgu.com/wiki/index.php/Main_Page

$$Img_{segmentada} = (Img_{canalG} - Img_{canais}) + (Img_{canalG} - Img_{canalH}) \quad (1)$$

Na equação (1), temos Img_{canalG} , Img_{canais} , Img_{canalH} , são, respectivamente, imagens em nível de cinza para o canal G do modelo RGB e dos canais S e H do modelo HSV.

A próxima etapa do processamento é a remoção dos cotilédones que é feita através de técnicas de morfologia matemática (FACON, 1996) (GONZALES e WOODS, 2010), que mais especificamente são as técnicas de afinamento e abertura. As plântulas presentes na imagem são individualmente submetidas ao processo de afinamento com 25 iterações do algoritmo *Hit-or-Miss*, fazendo com que a raiz da plântula fique com largura de um *pixel* e que o cotilédone fique com uma região mais espessa na imagem. Cada plântula é submetida ao processo de abertura que resulta em uma imagem que contém apenas a região do cotilédone. A partir das imagens resultantes do afinamento e da abertura, é feita a operação lógica Ou-Exclusivo (XOR) entre as duas imagens, resultando em imagens que só possuem as estruturas importantes, possibilitando assim mensurá-las e avaliar o vigor do lote. Nas plântulas de soja, a identificação do hipocótilo e da raiz primária é feita com o auxílio da transformada de distância euclidiana, na qual se identifica o ponto com maior espessura na raiz plântula, definido pelos especialistas como sendo o ponto de transição entre as partes.

Após mensuradas as estruturas, o vigor das sementes é calculado. Algumas das equações para o cálculo do índice de vigor, como a equação de Crescimento e Índice de Vigor, são encontradas em Sako(2000) e Lima et al. (2013), porém, a equação de Uniformidade utilizada foi uma adaptação do coeficiente de uniformidade de Christiansen (RODRIGUES et al, 2001).

$$Uniformidade = MAX \left(0, \left(1 - \frac{\sum_{i=1}^n |x_i - \bar{x}|}{n \times \bar{x}} \right) \times 1000 - Penalização \right) \quad (2)$$

$$Penalização = n_{mortas} \times \left(\frac{50}{n_{total}} \right) \quad (3)$$

Na equação (2), x_i é o comprimento da plântula analisada, \bar{x} é o comprimento médio do lote de sementes analisado e a variável n é a quantidade de plântulas presente na imagem analisada. A penalização representada pela equação (3) é utilizada para lotes com presença de sementes não germinadas ou mortas, sendo calculada em função do número de sementes que não germinaram (n_{mortas}) e do número total de plântulas (n_{total}).

3. Resultados e Discussão

A Figura 4 mostra o resultado do processamento da imagem de um lote de sementes de soja previamente classificado com alto índice de vigor. O sistema utiliza-se do mesmo critério utilizado por Sako (2000) e Hoffmaster (2004) para classificar o crescimento, a uniformidade e o índice de vigor do lote de sementes.

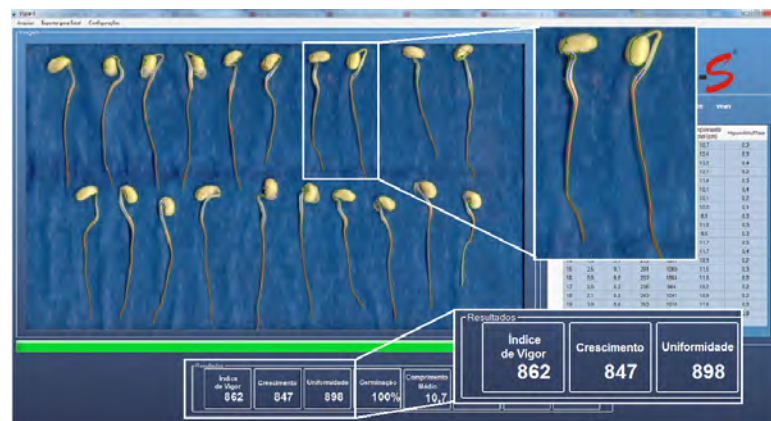


Figura 4. Resultado do processamento das imagens das plântulas de soja.

Pode ser observado na Figura 4 que o índice de vigor encontrado para o lote analisado foi de 862, valor considerado alto na escala de 0 a 1000 (Sako, 2000), valor semelhante aos encontrados previamente por analis-tas. O método de remoção do cotilédone deste trabalho, por ser apenas um em comparação aos 5 métodos de Hoffmaster et al. (2004), também gerou resultados animadores, com média de 91,11% de cotilédones removidos corretamente.

Os resultados dos testes com lotes de milho são mostrados na Figura 5. Foi escolhida uma imagem para ilustrar o resultado final do processamento do *software*.

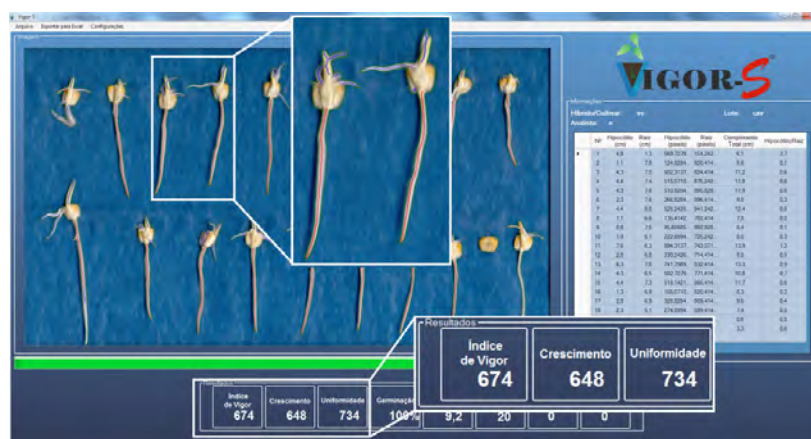


Figura 5. Resultado do processamento das imagens de plântulas de milho.

Observando-se a Figura 5, compreende-se que o índice de vigor obtido pelo *software* para esta amostra foi de 674, devido ao baixo crescimento das plântulas, porém, em várias delas ocorreu a perda de estruturas, como parte da raiz primária ou ausência da plúmula, que visivelmente estão presentes na imagem.

4. Conclusões

Observando-se os resultados, pode-se concluir que a abordagem para a análise do vigor em plântulas de soja apresenta resultados preliminares considerados animadores, sendo importante destacar o fato de que neste novo trabalho é utilizado apenas um método para remoção dos cotilédones, com uma grande taxa de acerto. Ainda é necessário explorar mais a análise do milho de modo a resolver o problema da perda de parte da informação durante o processamento da imagem e até mesmo, elaborar uma nova metodologia na qual seja possível analisar o comprimento da plúmula por inteiro, já que por esta abordagem parte desta estrutura é removida durante a extração do cotilédone. Ainda serão realizados testes com um conjunto maior de imagens, assim como, a validação do *software* junto aos usuários.

Agradecimentos

Agradecemos à FAPESP pelo financiamento de parte dessa pesquisa e ao Departamento de Produção Vegetal da Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiróz” (ESALQ-USP) pelo fornecimento das imagens.

Referências

- ASSOCIATION OF OFFICIAL SEED ANALYSTS. Seed vigour testing handbook. East Lansing, 1983. 88p. (Contribution, 32).
- BRASIL, Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Regras para Análise de Sementes. Brasília. 2009. 395p.
- COSTA, C. J. A importância do controle de qualidade de sementes. Planaltina: Embrapa Cerrados, 2008. 2 p. (Embrapa Cerrados, Artigo de divulgação na mídia). Disponível em: <<http://www.infoteca.cnptia.embrapa.br/handle/doc/571758>>. Acesso em 13 ago. 2014.
- CHAUGULE, A. Application of Image Processing in Seed Technology: A Survey. International Journal of Emerging Technology and Advanced Engineering, v. 2, p. 153-159, 2012.
- FACON, J. Morfologia Matemática: Teoria e Exemplos. Curitiba: Editora Universitária Champagnat da Pontifícia Universidade Católica do Paraná, 1996.
- GONZALEZ, R. C.; WOODS, R. E. Processamento digital de imagens. 3ª. ed. São Paulo: Pearson Prentice Hall, 2010.
- HOFFMASTER, A. L.; FUJIMURA, M. B.; MCDONALD, M. B.; BENNETT, M. A. An Automated System for Vigor Testing Three-Day-Old Soybean Seedlings. The Ohio State University. 2003.
- HOWARTH, M. S.; STANWOOD, P. C. Measurement of Seedling Growth Rate by Machine Vision. Transactions of American Society of Agricultural Engineering. v.36, n.3, p.959-963, 1993.
- LIMA, D. C. ; RODRIGUES, E. L. L. ; JORGE, L. A. C. . Application of Image Processing Techniques to Automate the Seed Vigor Assessment Process in Soybean Seedlings. In: Workshop de Visão Computacional, 2013, Rio de Janeiro. Anais IX WVC 2013, 2013.
- MCCORMAC, A. C.; KEEFE, P. D.; DRAPER, S. R. Automated vigour testing of field vegetables using image analysis. SeedSci. & Technol, p.103-112. 1990.
- NAKAGAWA, J. Testes de vigor baseados no desempenho da plântula. In: RZYZANOWSKI, F.C.; VIEIRA, R.D.; FRANÇA-NETO, J.B. (Ed.). Vigor de sementes: conceitos e testes. Londrina: ABRATES. p.2:1- 2:21, 1999.
- SAKO, Y. Systems for Seed Vigor Assessment and Seed Classification. Ohio State University. 2000.



POTENCIAL DA ESPECTROSCOPIA DE FLUORESCÊNCIA INDUZIDA POR LASER PARA SEPARAR VARIEDADES DE LARANJA GENETICAMENTE PARECIDAS

T.M.K. Kubota¹, A.B. Magalhães², M. Cristofani-Yaly³, P.R. Vilas-Boas², D.M.B.P. Milori²

- (1) Universidade de São Paulo, Avenida Trabalhador São Carlense, 400, 13560-970, São Carlos, SP, thiagomassaiti.k.k@gmail.com
(2) Embrapa Instrumentação, XV de Novembro, 1452, 13560-970, São Carlos, SP, habibe.aida@gmail.com, paulino.villas-boas@embrapa.br, debora.milori@embrapa.br
(3) Centro APTA Citros Sylvio Moreira, IAC, Rodovia Anhanguera Km 158, 13490-970, Cordeirópolis, SP, mariangela@centrodecitricultura.br

Resumo: As laranjas doces (*Citrus sinensis* L. Osbeck) concentram as espécies mais importante do grupo dos citros, onde a produção mundial em 2012 atingiu 70 mil toneladas. Elas são classificadas como: laranjas pigmentadas, comum, de baixa acidez e de umbigo. Entre esses grupos existem grandes diferenças fenotípicas, como a forma do paio, cor, tamanho do fruto e época de maturação do fruto. Apesar de todas estas diferenças fenotípicas, existe uma grande semelhança entre os genótipos destas espécies. Nota-se uma pequena variabilidade molecular do DNA, o que dificulta a sua classificação. Vários marcadores de DNA tem sido utilizado para tentar diferenciar estas variedades, porém com pouco sucesso. Pensando nisso a Embrapa Instrumentação junto com o Instituto Agrônomo de Campinas (IAC), vem desenvolvendo uma nova tecnica para realizar a identificação entre as variedades de laranjas geneticamente parecidas. Esta tecnica tem como base a espectroscopia de fluorescencia induzida por laser e algumas ferramentas estatisticas. Os resultados são obtidos de forma rápida, sem preparo de amostras e com baixo custo. Neste trabalho foi utilizado um conjunto de folhas de tres variedades de laranjas geneticamente parecidas: Laranja Pera Abril, Laranja Pera Bianchi e Laranja Pera Roberto Gullo. Estas folhas foram limpas, medidas com o equipamento de fluorescencia induzida por laser (Photon-Citrus) e com o auxilio do software Weka foram feitos os tratamentos estatistico com os espectros de fluorescencia das folhas. Com isso, a partir de uma validação cruzada, foi possível separar corretamente as três classes de Laranja Pera com um acerto de 88 %.

Palavras-chave: espectroscopia, fluorescência, Photon-Citrus, laranjas doce.

POTENTIAL OF THE LASER INDUCED FLUORESCENCE SPECTROSCOPY IN SEPARATING CITRUS VARIETIES VERY CLOSE GENETICALLY

Abstract: The sweet oranges (*Citrus sinensis* L. Osbeck) concentrate the most important species of the citrus group. In 2012 the sweet orangeworld production has reached 70 thousand tons. They are classified as: Pigmented, common, low acidity and navel oranges. Major differences between these groups are the phenotypic size, shape of the paio, its color, size of the fruit and the fruit maturation season. Despite all these phenotypic differences, there is a large similarity between the genotypes of these species. It is possible to observe a small molecular variability of the DNA, which difficult their classification. Several DNA markers have been used to differentiate these varieties, but they were not successful. Thinking about this, the Embrapa Agrocltural, together with the Instituto Agrônomo de Campinas (IAC), has developed a new technique to perform the differentiation between genetically similar orange varieties. This technique is based on laser-induced fluorescence spectroscopy (LIFS) and some statistics tools. The LIFS technique can provide a fast and low cost analysis, without sampling preparation, can be applied to a large number os samplesandprovide a quality database. In this work, it was used a set of leaves of three different orange varieties genetically similar: "Laranja Pera Abril", "Laranja Pera Bianchi" and "Laranja Pera Roberto Gullo". These leaves were cleaned and then measured with the LIFS equipment (also named Photon-Citrus). With the aid of the Weka software, statistical treatments were made from the fluorescence spectra of the leavesand it was possible to separate the three classes correctly, with a success rateof 88%.

Keywords: spectroscopy, fluorescence, Photon-Citrus, sweet oranges.

1. Introdução

No setor agropecuário a produção de citros tem grande destaque econômico. São produzidos aproximadamente 122 milhões de toneladas de frutas, que correspondem a 17 bilhões de dólares em vendas da fruta fresca

e sucos concentrados no mundo (FAO,2014). O Brasil é o maior produtor e exportador de laranja do planeta, responsável por 18 milhões de toneladas anuais. O país também é o maior exportador de suco concentrado. O setor é responsável por gerar mais de 230 mil empregos, divididos em mais de 300 municípios (NEVES,2010).

As laranjas doces (*Citrus sinensis* L. Osbeck) concentram as espécies mais importante do grupo dos citros, cuja produção mundial em 2012 chegou a 70 mil toneladas (FAO,2014). Elas são classificadas como: laranjas pigmentadas, comum, de baixa acidez e de umbigo. Entre esses grupos existem uma grande diferença fenotípicas, como o tamanho, a forma do paio, cor, tamanho do fruto e época de maturação do fruto.

Apesar de todas estas diferenças fenotípicas, existe uma grande semelhança entre os genótipos destas espécies. Nota-se uma pequena variabilidade molecular do DNA, o que dificulta a sua diferenciação e classificação. Esta pequena diferença na variabilidade molecular do DNA é causada por uma estreita base genética comum deste grupo, e as características morfológicas diferentes é devida a mutações e mantida por propagação vegetativa (HERRERO,1996).

Vários marcadores de DNA tem sido utilizado para tentar diferenciar estas variedades, porém com pouco sucesso. Pensando em desenvolver um método rápido, de baixo custo, que não produza resíduos que possam agredir o meio ambiente, a Embrapa Instrumentação junto com o Instituto Agronômico de Campinas (IAC), vem desenvolvendo uma nova técnica para realizar a identificação entre as variedades de laranjas geneticamente parecidas. Esta técnica tem como base a espectroscopia de fluorescência induzida por laser (LIFS) e algumas ferramentas estatísticas (MILORI, 2013).

2. Materiais e Métodos

Neste estudo foram utilizadas folhas de três variedades de laranjas geneticamente parecidas: Laranja Pera Abril, Laranja Pera Bianchi e Laranja Pera Roberto Gullo. As árvores se encontravam no Instituto Agronômico de Campinas (IAC), onde estavam sujeitas nas mesmas condições de irrigação, temperatura, adubo e luminosidade.

Foram utilizadas 90 folhas, sendo 30 de cada variedade. Elas foram limpas com algodão umedecido com água destilada e seca com outro algodão. Quando não estavam sendo utilizadas eram mantidas na geladeira em aproximadamente 4° C, para evitar a degradação.

Com as folhas devidamente limpas, foram feitas as medidas com o equipamento de fluorescência induzido por laser (Photon-Citrus), o equipamento pode ser visto na Figura (1).

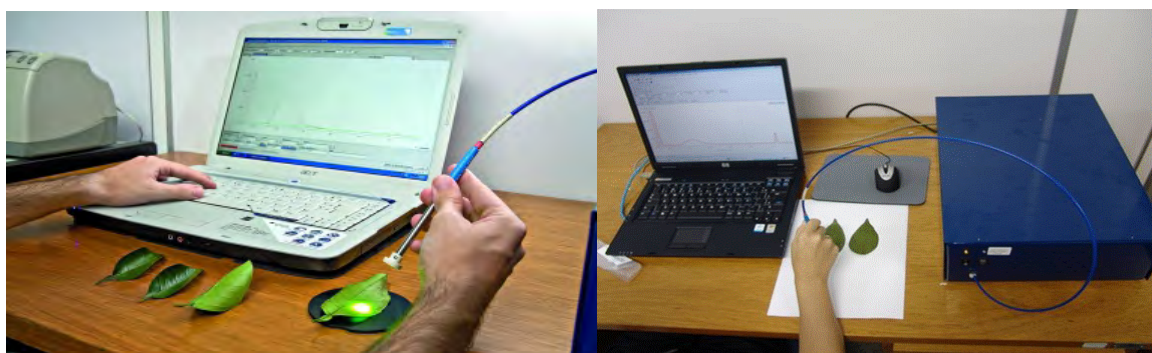


Figura 1. Equipamento de fluorescência induzido por laser (Photon-Citrus).

O Photon-Citrus consiste em um laser de diodo Coherent, modelo CUBE, com excitação em 405 nm e potência máxima de saída de 50 mW, um mini-espectrômetro da Ocean Optics (USB 4000) e um cabo óptico. O laser então é acoplado ao cabo óptico composto por seis fibras ópticas que excitam a amostra e uma fibra óptica central que coleta o sinal de fluorescência da folha. A fluorescência e a reflectância da amostra são conduzidas até um mini-espectrômetro de alta sensibilidade.

A emissão da fluorescência e da refletância da amostra é então decomposta através de uma grade de difração fixa e detectada por um conjunto de fotodiodos previamente calibrados. Desta forma, obtém-se o espectro de emissão que será enviado para um computador. Este fará o controle, a aquisição e o tratamento dos dados por meio de um *software* de aquisição de dados desenvolvido pelo próprio Laboratório de Óptica e Fotônica da Embrapa Instrumentação. Também foi utilizado o software livre Weka para criar um modelo de regressão, com o auxílio da ferramenta estática de Regressão por Mínimos Quadrados Parciais (PLSR), e fazer uma validação cruzada para separar as variedades. A Regressão por Mínimos Quadrados Parciais (PLSR) foi proposto inicialmente por H. Wold, é uma técnica de análise de dados multivariados utilizada para relacionar uma ou mais variáveis resposta (Y) com diversas variáveis independentes (X). Assim este método busca maximizar a variância entre as componentes encontradas, por meio de uma mudança do sistema de coordenadas.

A outra ferramenta estatística utilizada foi o de Análise de Componentes Principais (PCA) que é um método utilizado para encontrar padrões em dados e apresentá-los de uma maneira a demonstrar suas similaridades e diferenças. A diferença entre os métodos é que o PCA não leva em consideração as variedades (Laranja Pera Abril, Bianchi e Roberto Gullo) para a análise, já o PLS utiliza esta informação.

3. Resultados e Discussão

Os espectros característicos de cada variedades, obtidos pelo Photon-Citrus está mostrado na Figura (2-a). Fazendo uma análise apenas visual podemos ver que na faixa entre 675nm a 700nm, os espectros da variedade Pera Abril são mais intensos que os da Pera Roberto Gullo. Já na faixa entre 725nm a 775nm a situação se inverte. E para o caso da variedade Pera Bianchi os espectros possuem uma intensidade intermediária, e com isso se confundem com as outras duas classes. Esta diferença nos espectros pode ser explicada pela diferente concentração da clorofila e outros fluoróforos, característico para cada variedade.

Agora analisando o PCA, mostrado na Figura (2-b), pode se notar que os pontos relacionado às amostras da variedade Pera Roberto Gullo, tendem a se acumular ao lado esquerdo do zero da PC1, e os pontos relacionados à Pera Abril, estão se agrupando no lado direito do zero. E no caso da Pera Bianchi, elas estão se agrupando no centro próximo ao zero.

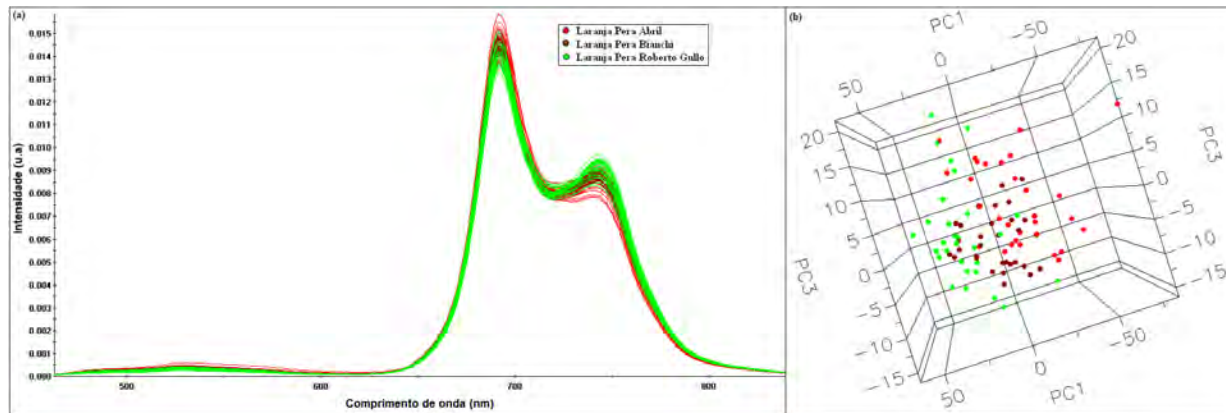


Figura 2. (a) Espectros obtidos com o Photon - Citrus, (b) Análise de PCA das três variedades de laranja Pera.

Este tipo de análise de reconhecimento de padrões entre as variedades é extremamente importante, pois mostra o potencial de se criar um classificador. E criado este classificador pode se identificar e classificar plantas desconhecidas, destas três variedades de laranja Pera.

Para montar um classificador foi utilizado o software Weka, onde foi usada a ferramenta estática PLSR para fazer uma validação cruzada com os dados obtidos do Photon-Citrus. O resultado desta validação está mostrada na matriz confusão da Figura (3).

Classificado como:				
Variedade Real:		Abril	Bianchi	Gullo
	Abril	97%	0%	3%
	Bianchi	3%	91%	6%
	Gullo	12%	12%	76%

Figura 3. Matriz confusão dos resultados da validação cruzada.

Na matriz confusão as linhas mostram as três variedades que estão sendo classificada, que foram chamadas de Variedade Real. Já as colunas representam como estas variedades foram classificadas pelo classificador. Com isso a diagonal principal representa o acerto do classificador na validação cruzada. Analisando esta diagonal pode se observar que o classificador acertou 88% das classificações.

4. Conclusões

Podemos concluir analisando os espectros característicos de cada variedade, que eles possuem uma diferença nas suas intensidades. E analisando o teste de PCA podemos ver que as variedades tendem a se agrupar em uma dada região das PCs, mas podendo ocorrer uma pequena confusão entre Bianchi e Abril e Bianchi e Roberto Gullo. Mas mesmo assim podemos ver que os espectros tem o potencial para serem diferenciados.

O resultado da validação cruzada obteve um acerto bastante alto, uma vez que estas variedades são geneticamente parecidas, mas mesmo assim nossa técnica foi capaz de diferenciar e classificar as variedades, o que mostra o grande potencial da nossa técnica.

Agradecimentos

Gostaria de agradecer todos os autores pela colaboração no bom resultado do trabalho, Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) e Fundação de Amparo à pesquisa do Estado de São Paulo (Fapesp) pelo apoio financeiro e a Embrapa Instrumentação.

Referências

- FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATION OF THE UNITED NATIONS (FAO). *Produção total de citros em 2012*. Disponível em: <<http://www.fao.org>>. Acesso em: 05 set 2011.
- NEVES, M. F. et al. O retrato da citricultura brasileira. 2010. Disponível em: <[http://www.citrusbr.com.br/download/biblioteca/Apresentacao Marcos Fava evento valor.pdf](http://www.citrusbr.com.br/download/biblioteca/Apresentacao%20Marcos%20Fava%20evento%20valor.pdf)>. Acesso em: 04 set 2011.
- HERRERO R, ASÍNS M.J, CARBONELL E.A, NAVARRO L. Genetic diversity in the orange subfamily Aurantioideae. Intraspecific end intragenus genetic variability. *Theoretical and Applied Genetics* v.92, p. 599-609, 1996.
- MILORI, Débora Marcondes Bastos Pereira; RAYNAUD, Michel; BOAS, Paulino Ribeiro Villas; VENÂNCIO, André Leonardo; MOUNIER, Stéphane; BASSANEZI, Renato Beozzo e REDON Roland, Identification of citrus varieties using laser-induced Fluorescence Spectroscopy (LIFS). *Computer and Electronics in Agriculture*, v. 95, p. 11-18, 2013.



MODELO DO ERRO DE TAXA DE APLICAÇÃO EM FUNÇÃO DO ÂNGULO DE ESTERÇAMENTO DE UM PULVERIZADOR TRATORIZADO

E.A.G. Peñaloza¹, H.V. Mercaldi¹, K.R. Felizardo², V.A. Oliveira¹, P.E. Cruvinel³

(1) Departamento de Engenharia Elétrica, EESC/USP, Avenida Trabalhador São-Carlense, 400, 86300-000, São Carlos, SP, egamboa@usp.br, heitor@usp.br, vilma@sc.usp.br

(2) Universidade Técnica Federal do Paraná, Avenida Alberto Carazzai, 1640, 86300-000, Cornélio Procópio, PR, klerber@uftpa.br

(3) Embrapa Instrumentação, Rua XV de Novembro, 1452, 13560-970, São Carlos, SP, paulo.cruvinel@embrapa.br

Resumo: Este trabalho apresenta um estudo sobre o erro de aplicação de agrotóxicos em culturas agrícolas como uma função do equipamento de aplicação utilizado. Erros de aplicação podem ocorrer em virtude das condições de uso dos sistemas de aplicação, o que inclui a operação do veículo utilizado para seu transporte, bem como o traçado do caminho percorrido pelo pulverizador. Neste estudo é feita uma avaliação do erro de aplicação, tomando como base a cinemática de esterçamento na condução do trator e consequentemente do pulverizador acoplado. Neste contexto, é apresentado um modelo cinemático do conjunto trator-pulverizador considerando os ângulos de esterçamento. Baseado nesse modelo cinemático são apresentados resultados de simulações para o erro da aplicação que ocorre em função de trajetórias curvilíneas realizadas pelo maquinário em função do ângulo de esterçamento.

Palavras-chave: modelo cinemático, esterçamento, pulverização, erro de aplicação, taxa variada.

MODELING THE ERROR FOR THE APPLICATION RATE OF PESTICIDES BY USING THE SPRAYER STEERING ANGLE

Abstract: This paper presents a study on the error of pesticides application rate in agricultural crops as a function of the application equipment used. Application errors can occur because of the conditions of use of the equipment, which includes the operation of the vehicle used for transportation, as well as the path of the sprayer. In this study an evaluation of application errors based on the kinematics of steering in driving the tractor and consequently the sprayer coupled thereto is conducted. In this context a kinematic model of the tractor-sprayer considering the angles of steering is presented. Thus, based on this kinematic model, simulation results for the application error that occurs as a function of the curvilinear trajectories performed by machinery depending on the steering angle are presented.

Keywords: kinematic model, steering, pesticides spraying, pesticides drift, variable rate.

1. Introdução

Para a aplicação de agrotóxicos os pulverizadores são extensivamente utilizados, podendo ser encontrados em versões mais simples como é o caso dos pulverizadores manuais costais, assim como pulverizadores de barra autopropelidos e os veículos terrestres e aéreos desenvolvidos especificamente para a pulverização (CRUVINEL, 2013). Miller e Steward em 2002 simularam modelos de esterçamento para pulverizadores autopropelidos com atuação individual em cada roda do veículo e obtiveram configurações de esterçamento das rodas que puderam reduzir erros de aplicação em trajetórias curvilíneas (MILLER & STEWARD, 2002).

Por um lado, os pulverizadores autopropelidos apresentam grande flexibilidade, mas por outro lado, seu custo é elevado comparado aos pulverizadores tratorizados como os de barra-acoplados e barra-carreta, onde, de modo geral somente as rodas dianteiras do trator participam do movimento de esterçamento.

Os sistemas do tipo de barra-acoplados são fixados diretamente na parte traseira do trator, transferindo de forma direta o seu movimento para a barra de pulverização. Neste caso, o comportamento cinemático do conjunto é similar ao autopropelido e uma estimação do erro de aplicação foi proposta por Luck e colaboradores em 2011 (LUCK *et al.*, 2011). Os pulverizadores do tipo barra-carreta possuem o sistema de pulverização montado em um veículo separado (carreta) e são tracionados através de um acoplamento por barra de tração ou engate de 3 pontos.

Neste trabalho, são apresentados a modelagem e os resultados decorrentes do uso da cinemática de esterçamento e seus efeitos na pulverização de agrotóxicos tomando por base modelos de simulação para a cinemática do conjunto trator-pulverizador.

2. Materiais e Métodos

Para o estudo do conjunto trator-pulverizador foram selecionados equipamentos comerciais, um trator John Deere modelo 6110J e um pulverizador tratorizado tipo barra-carreta Jacto modelo Advance 3000 AM24. Neste tipo de configuração (Figura 1), as manobras são realizadas através do esterçamento das rodas dianteiras do trator. Em pulverizadores de barra, a vazão em cada ponta é dada por:

$$Q_p = \frac{D_p V_p E}{60000} \quad (1)$$

onde Q_p é a vazão na ponta [l/min], V_p é a velocidade da ponta [km/h], E é o espaçamento entre as pontas [cm] e D é a taxa de aplicação [l/ha] do agroquímico.

Considerando os sistemas de pulverização convencionais, nos quais a vazão do agroquímico a ser aplicado se distribui igualmente entre as pontas, é comum encontrar controladores de pulverização que apresentem erros de aplicação inferiores a 5%. Neste trabalho, é considerado o erro relativo à aplicação em percursos curvilíneos.

Também, no âmbito deste desenvolvimento não foram consideradas outras fontes de erro de aplicação, como é o caso do desgaste das pontas, a falta de calibração do pulverizador, o erro de prescrição, erros do controlador de pulverização, a má formação das gotas, bem como sua absorção pela planta e o efeito da deriva.

O erro de aplicação neste caso é dado em função da diferença de velocidade entre as pontas internas e externas relativas ao raio de curva no centro do veículo pulverizador, onde é medida a velocidade para cálculo da vazão de aplicação, conforme ilustra a equação (1). A velocidade de cada ponta em função da velocidade angular pode ser dada por $V_p = w R_p$, em que W é a velocidade angular do pulverizador [rad/s] e R_p é a posição da ponta com relação ao centro do raio da curva R , dado em metros.

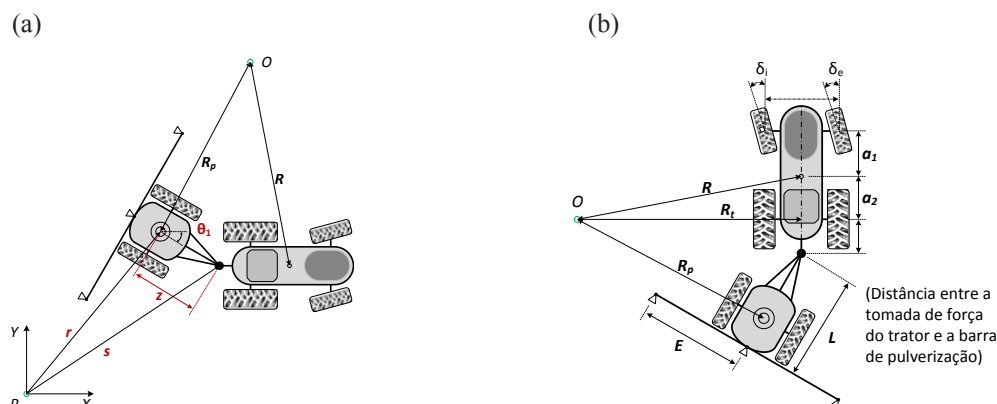


Figura 1. (a) Cinemática do conjunto trator-pulverizador (b) Modelo do esterçamento para curvas.

2.1 Cinemáticas de esterçamento

Para avaliar o erro de aplicação é proposta uma trajetória curvilínea do tipo espiral (Figura 2a), onde cada ponto é espaçado do anterior por 10 metros (Figura 2b). O modelo desenvolvido neste trabalho é baseado na geometria de Akerman, isto é, são consideradas velocidades suficientemente baixas para que não ocorra deslizamento nas rodas (JAZAR, 2008).

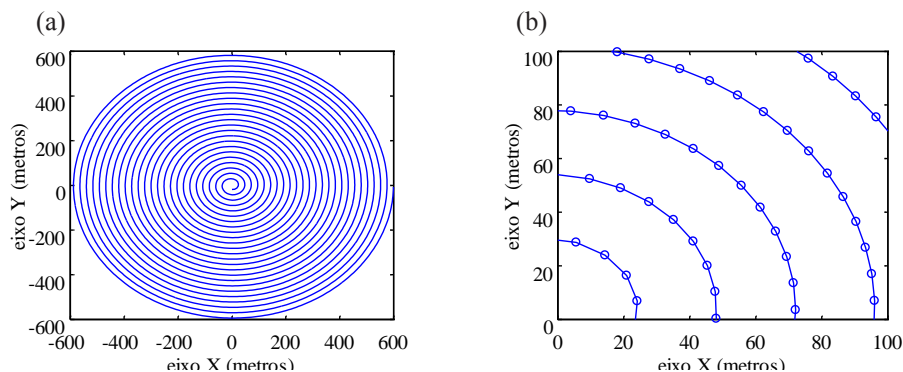


Figura 2. (a) Percurso projetado para avaliar o desempenho do conjunto trator pulverizador em trajetórias curvilíneas; (b) Detalhe do espaçamento entre os pontos.

Para obter as velocidades de cada ponta de pulverização foi usado o modelo cinemático do conjunto trator-pulverizador. Sejam os vetores $r = [x \ y]^T$ e $S = [x_p \ y_p]^T$ e as posições do trator e pulverizador, respectivamente. O vetor z definido na Figura 1a pode ser descrito pela diferença $s = r - z$, assim, obtém-se a posição do pulverizador em função da posição do trator e a velocidade do pulverizador em função da velocidade do trator:

$$\begin{bmatrix} x_p(t) \\ y_p(t) \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} x(t) - L \cos(\theta_1) \\ y(t) - L \sin(\theta_1) \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \dot{x}_p \\ \dot{y}_p \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \dot{x} + L \dot{\theta}_1 \sin(\theta_1) \\ \dot{y} - L \dot{\theta}_1 \cos(\theta_1) \end{bmatrix} \omega \quad (2)$$

em que L é o comprimento do pulverizador. Com o modelo cinemático do pulverizador (Equação 2), pode-se calcular a velocidade do pulverizador e as velocidades de cada ponta em função da cinemática do trator.

2.1.1. Modelo para o esterçamento

O ângulo que fornece a direção do trator pode ser aproximado por um valor médio usando um modelo cinemático de uma bicicleta. O modelo cinemático leva em conta o centro de rotação e o centro de massa do trator, assim como as dimensões e as distâncias do ponto de acoplamento com respeito ao trator e ao pulverizador. Para obter a taxa que é aplicada por cada bico são usadas as equações que definem a posição e orientação do trator e do pulverizador (Equação 2), assim como o modelo que representa a razão de fluxo do herbicida e água (Equação 1) (OLIVI *et al.*, 2010).

Através do raio de curva do conjunto trator-pulverizador pode-se calcular o ângulo médio de esterçamento das rodas interna e externa do trator para avaliar o erro de aplicação em função do ângulo de esterçamento das rodas. O modelo para o ângulo médio de esterçamento das rodas do trator é dado por:

$$\delta(t) = \cot^{-1} \left(\frac{\sqrt{R(t)^2 - a_2^2}}{(a_2 + a_1)} \right) \quad (4)$$

em que $R(t)$ é o raio de curvatura do trator, a_1 e a_2 são constantes que determinam a distância entre o centro de massa e o eixo das rodas dianteiras e traseiras, respectivamente.

2.1.2. Validação do modelo cinemático

Para validar o modelo cinemático é usada a distância entre os vetores de posição do conjunto trator-pulverizador. Seja b a distância Euclidiana entre os vetores r e s . Calculando b , para todos os valores de posição do trator e pulverizador para certa velocidade, deve-se encontrar como resultado um valor constante igual à magnitude do vetor $|z| = L$. Este resultado é consistente com a diferença $z = r - s$ que foi o ponto de partida da modelagem da cinemática do conjunto trator-pulverizador.

3. Resultados e Discussão

O modelo cinemático do conjunto trator pulverizador foi simulado utilizando a plataforma MatLab[®] e Simulink[®] com os parâmetros físicos do conjunto dos seus respectivos manuais.

Na Figura 3 é apresentado o gráfico do erro de aplicação em função do raio de curva para pontas nas posições +/- 6m e +/- 12m, o valor de referência, posição 0m com relação ao centro do pulverizador, bem como são apresentados os erros da aplicação em função do ângulo de esterçamento. Na Figura 3a pode ser observado o erro de aplicação em função do raio. Na Figura 3b é possível verificar o valor do raio de curva (~250m) para o qual o erro de aplicação é inferior a +/- 5%, no pior caso (posição -12m).

Na Figura 3c é apresentado o gráfico do ângulo de esterçamento versus o raio de curva. Assim como esperado, é possível verificar a diminuição do ângulo de esterçamento quando o raio de curvatura aumenta e se aproxima de uma reta. Na Figura 3d é apresentado o gráfico do erro de aplicação em função do ângulo de esterçamento para pontas nas posições +/- 6m e +/- 12m, bem como o valor de referência.

Nestes resultados pode ser observada uma relação direta, em valores absolutos, entre o aumento do erro de aplicação e o aumento do ângulo de esterçamento.

4. Conclusões

Neste trabalho foi apresentado um modelo cinemático do conjunto trator-pulverizador para avaliação do erro de aplicação de agrotóxicos agrícolas. Este modelo forneceu subsídios para o estudo do erro de aplicação em função do raio de curvatura e do ângulo de esterçamento das rodas do trator. Foi encontrado o valor de $|z| = 6,05$ para uma velocidade de 11,78m/s, o que indica coerência com a dimensão estabelecida entre a tomada de

força do trator e a barra de pulverização L . As manobras durante a pulverização de agrotóxicos podem acarretar desperdício de insumo e erro de aplicação. Este erro de aplicação precisa ser quantificado em operações de campo para avaliação do impacto econômico e da qualidade da aplicação. A análise conjunta dos resultados apresentados indica que é possível o desenvolvimento de um algoritmo para monitorar o erro de aplicação baseado em sensores de esterçamento das rodas do veículo que transporta o sistema de pulverização.

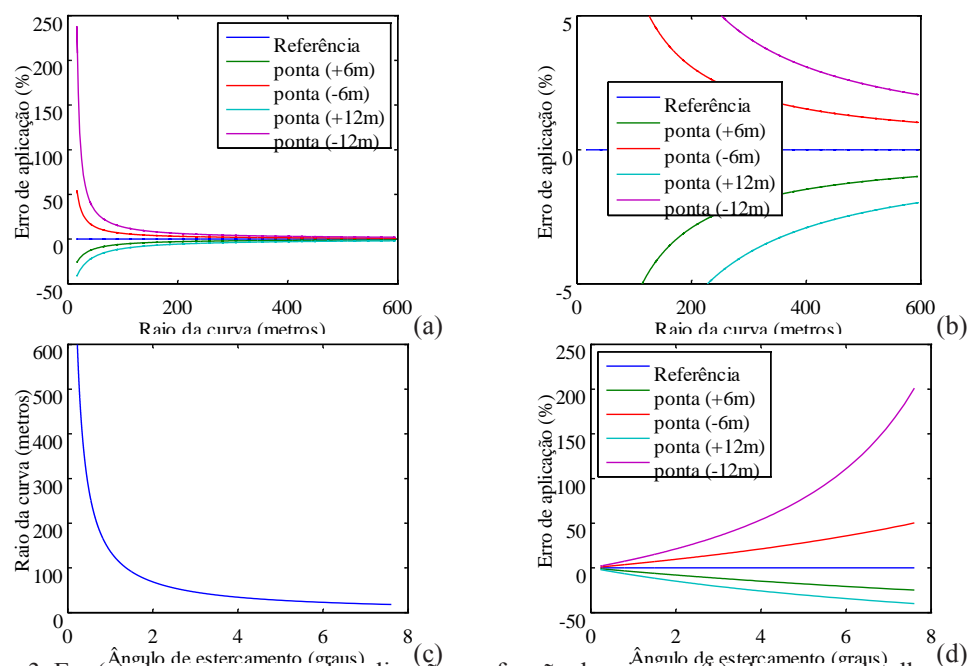


Figura 3. Em (a) observa-se o erro de aplicação em função do raio, em (b) observa-se detalhes onde o erro é inferior a $\pm 5\%$, em (c) observa-se a variação do raio de curvatura versus o ângulo de esterçamento, (d) os erros da aplicação em função do ângulo de esterçamento.

Referências

- CRUVINEL, P.E. Desenvolvimento da aplicação aérea de agrotóxicos como estratégia para o controle de pragas agrícolas de interesse nacional, (Coordenação) Rede de Pesquisa, MP2 Embrapa, código No. 02.11.07.025.00.00, 2013.
- JAZAR, R. N. Vehicle Dynamics: Theory and Application. Riverdale, NY, Springer, 2008. 1015 p.
- LUCK, J. D.; PITLA, S. K.; ZANDONADI, R.S.; SAMA, M. P.; Shearer, S. A. Estimating off-rate pesticide application errors resulting from agricultural sprayer turning movements. Precision Agriculture, v.12, p. 534-545, 2011.
- MILLER, M. A.; STEWARD, B. L. Control and evaluation methods for multi-mode steering. Automation Technology for Off-Road Equipment Conference, Chicago, IL, p. 357-366, 2002.
- OLIVI, L. R.; VILMAA, O.; FELIZARDO K. R. Hybrid modeling and predictive control for a variable rate herbicide application System. XVIII Congresso Brasileiro de Automática, Bonito MS, p.3479-3484, 2010.



SEGMENTAÇÃO E CONTAGEM DE ÁRVORES EM PLANTAÇÕES DE EUCALIPTOS UTILIZANDO IMAGENS AÉREAS

M.D.C. Oliveira¹, R.A. La Scalea², M. Ponti¹, J.R. Souza¹, C.C.T. Mendes¹, A.B. Colturato¹, F.B. Nagle¹, E.L. Furtado³, C. L. O. Kawabata², K.R.L.J.C. Branco¹, D.F. Wolf¹

(1) Universidade de São Paulo, USP, São Carlos, SP, matheusdellacroce@usp.br, flavio.nagle@usp.br, kalinka@icmc.usp.br, moacir@icmc.usp.br, jrsouza@icmc.usp.br, denis@icmc.usp.br, caiom@icmc.usp.br, adimara@gmail.com

(2) Instituto Federal de São Paulo, São Carlos, SP, la.scalea@me.com, celiak@ifsp.edu.br

(3) Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, FCA/UNESP, Botucatu, SP, elfurtado@fca.unesp.br

Resumo: No contexto de mapeamento de plantios agrícolas, imagens obtidas por VANTs permitem o diagnóstico ambiental e a identificação de doenças em uma extensa área mais rapidamente. Desta forma, é de extrema importância o uso de métodos de segmentação para identificar as árvores. Este trabalho apresenta uma metodologia para segmentação e contagem de árvores em plantações de eucalipto utilizando um Veículo Aéreo Não-Tripulado (VANT). A metodologia consiste no uso de técnicas de pré-processamento (Limiarização, Transformada de Distância, entre outras) e métodos de segmentação para delinear as áreas individuais das árvores, possibilitando a contagem. Testes foram efetuados utilizando imagens de uma plantação de eucalipto, onde dois métodos de segmentação foram comparados. Os resultados mostram que a metodologia de segmentação proposta apresenta uma porcentagem de acerto significativa na contagem de árvores.

Palavras-chave: veículo aéreo não tripulado, segmentação, *Watershed*, *Random walker*, plantações de eucalipto.

SEGMENTATION AND COUNTING OF TREES IN EUCALYPTUS CROPS USING AERIAL IMAGES

Abstract: In the context of mapping agricultural plantations, images obtained by UAVs allow the environmental assessment and the identification of diseases quicker in large areas. Thereby, it is very important the use of segmentation methods to identify trees. This work presents a methodology for segmentation and counting trees in Eucalyptus crops using an Unmanned Aerial Vehicle (UAV). The methodology consists in the use of pre-processing techniques (Thresholding, Distance Transform, among others) and segmentation methods to delineate the individual tree areas, enabling the counting. Tests were performed using images from a eucalyptus plantation, where two segmentation methods were compared. The results show that the proposed methodology present a significant percentage of accuracy for counting trees.

Keywords: unmanned aerial vehicle, segmentation, *Watershed*, *Random walker*, eucalyptus crops.

1. Introdução

Agricultura de precisão é uma área de pesquisa muito significativa, definida como a ciência que utiliza tecnologias para aumentar a produção de cultivo enquanto minimiza a poluição ambiental (MULLA, 2013). O efeito prejudicial das áreas de cultivo onde há plantas doentes é um problema bem conhecido para a agricultura de precisão. Métodos para a quantificação de plantas doentes em uma área ainda são escassos, sendo muito importante para mensurar o dano econômico ocasionado pela doença e as possíveis perdas na produção. Para auxiliar nas aplicações de monitoramento de imagens vem sendo adotado a tecnologia de sensoriamento remoto usando VANTs. Esta tecnologia proporciona baixo custo de aquisição de dados e alta qualidade geométrica quando comparado a uma aeronave tripulada ou satélite para os mesmos fins (JENSEN, 2009). Em ambientes agrícolas, pode-se citar o uso de VANTs para determinação de biomassa e crescimento de plantas, localização de colheitas, detecção de patógenos e pulverização (ROBERTO, 2013).

A partir desta coleta de dados, o processamento de imagens proporciona meios para quantificar o número de plantas em uma área. Ao aplicar métodos de segmentação, que é o processo de decompor uma imagem digital em vários segmentos e/ou regiões (JAIN, 1989), consegue-se uma melhor análise focando somente na região de interesse.

Segundo Larsen et al. (2011), diferentes algoritmos de segmentação de copas individuais de árvores foram desenvolvidos ao longo dos anos com base em técnicas distintas, onde os métodos mais conhecidos na lite-

ratura podem ser agrupados em: detecção de máximos locais, *Valley-Following*, *Template Matching*, *Scale-Space*, *Markov Random Fields* e *Marked Point Process*.

A primeira abordagem constitui-se da detecção de ponto onde há a maior incidência de luz do sol nas copas das árvores, chamados de máximos locais ou sementes. A partir das sementes é possível utilizar técnicas que segmentam a região pertencente à árvore, como *Watershed*, *Random Walker*, segmentação com base em lógica Fuzzy, movimento Browniano, entre outras.

A técnica de *Valley-Following* é baseada na existência de regiões mais escuras entre as árvores. O algoritmo encontra todos os mínimos locais com 4 filtros direcionais nas vizinhanças dos *pixels* presentes nessas regiões. Ele percorre em direção ao ponto de sela entre dois topos de vales.

O *Template Matching* utiliza um elipsóide de revolução para criar um modelo em 3D que inclui características como geometria, iluminação, inclinação, e então correlaciona com a imagem.

Na técnica de *Markov Random Fields* existem uma família de variáveis aleatórias em uma imagem, onde cada *pixel* tem uma variável aleatória associada a ele. A probabilidade da variável aleatória $X_i = x_i$ depende apenas dos valores da vizinhança das variáveis aleatórias.

Os algoritmos baseados em *Point Process* (*Marked Point Process*) utilizam modelagem de padrões para realizar a segmentação, como padrões geométricos. As árvores, neste caso, podem ser representadas por elipses ou elipsóides.

Finalmente, a *Scale Space Theory* manipula as imagens em multi-escala através da aplicação de filtros Gaussianos para suavização em diferentes níveis. Através deste método os contornos das árvores podem ser encontrados.

Apresentadas brevemente as descrições dessas técnicas, a metodologia proposta deste trabalho consiste em duas etapas principais: pré-processamento e segmentação. O pré-processamento realiza a binarização, cálculo da Transformada de Distância e a localização de máximos locais. Após a primeira etapa, o resultado do pré-processamento é aplicado e avaliado em duas técnicas de segmentação distintas sobre as imagens aéreas de plantações de eucalipto.

O restante deste trabalho é organizado como segue: a Seção 2 apresenta a metodologia proposta, detalhando as técnicas de segmentação utilizadas sobre as plantações de eucalipto. A configuração experimental, os resultados e a análise são apresentados na Seção 3. Finalmente, a Seção 4 apresenta a conclusão do trabalho e sugere as direções para trabalhos futuros.

2. Materiais e métodos

O objetivo desse trabalho é contar a quantidade de árvores em imagens *Near Infrared* (NIR) obtidas por um VANT. A Figura 1 apresenta a metodologia dividida dentro de duas subseções.



Figura 1. Diagrama de blocos da metodologia proposta.

Na etapa de pré-processamento, uma imagem é binarizada a fim de remover regiões contendo solo, sendo o valor do limiar único para todas as imagens testadas e escolhido a partir de testes experimentais. A transformada da distância é usada para possibilitar a detecção de máximos locais. Esses pontos são essenciais, pois servem para marcarem os locais que acontecerá a segunda etapa da metodologia: segmentação pelos algoritmos *Watershed* e *Random Walker*.

O *Watershed* trata os valores dos *pixels* como uma topografia local, ocorre a segmentação inundando-se a região até que as bordas mais escuras sejam atingidas (BEUCHER, 1979).

O método *Random Walker* é uma técnica baseada em grafos, sendo eficiente para segmentar imagens ruidosas. Para a partícula realizar o movimento, insere-se um vetor aleatório com níveis de cinza da vizinhança da partícula. Define-se Z como um número aleatório produzido pelos níveis de cinza máximo e mínimo da vizinhança. Se o valor de Z for menor que o nível de cinza que a partícula está tentando alcançar, o passo é realizado. Se não, produz outra posição da mesma forma.

3. Resultados e Discussão

Para avaliar a capacidade e desempenho da metodologia, implementamos o sistema descrito (Seção 2) e testamos seu desempenho usando imagens aéreas (NIR) a partir de um VANT eBee, SenseFly. As imagens aéreas foram capturadas por uma câmera Canon IXUS 127 HS de resolução de 4608×3456 *pixels* e uma altitude média de 890 metros para cada posição GPS. A resolução das imagens é de 4cm por *pixel*. Nas imagens capturadas, os

eucaliptos são plantados em espaços de 3x2 metros, sendo assim o tamanho da máscara que percorre a imagem para encontrar os máximos locais foi definido de 65x55 *pixels*, que corresponde a 2,6x2,2 metros em tamanho real.

A imagem de referência para a contabilização do desempenho dos métodos de segmentação foi criada manualmente, circulando-se as copas das árvores. O método de contagem detecta se o ponto central da região segmentada pelo algoritmo está dentro do círculo da imagem de referência.

Segundo Larsen et al. (2011), a medida de desempenho usada para avaliar os seis diferentes algoritmos de detecção de copas de árvores é definida pela Equação 1. Em virtude da similaridade com o problema da detecção de copas, adotamos essa medida de desempenho em nosso trabalho.

$$\text{Score} = 100 \times \frac{Ns}{Ns+No+Nc} \quad (1)$$

Onde: *Ns* significa que existe uma copa de uma árvore de eucalipto e os métodos de segmentação marcaram como existindo uma copa. *No* representa que não existia uma copa de uma árvore, porém os métodos de segmentação marcaram como tendo uma copa. Finalmente, *Nc* significa que existe uma copa de uma árvore, porém os métodos de segmentação não marcaram.

Para os testes experimentais, a imagem capturada foi dividida em 4 partes. O computador utilizado para realizar esses experimentos foi um *Intel Core i5 2.0Ghz*, 6GB de RAM.

A Tabela 1 apresenta os resultados dos métodos de segmentação para a medida de desempenho *score*, o qual representa a nota do modelo de contagem de árvores de eucalipto, além dos seus respectivos tempos computacionais obtidos em segundos.

Tabela 1. Resultados dos métodos com seus respectivos *scores* e tempos computacionais.

Testes	<i>Watershed</i>		<i>Random Walker</i>	
	<i>Score</i>	Tempo (s)	<i>Score</i>	Tempo (s)
1	82.3	0.030	77.1	1.158
2	79.8	0.145	79.8	10.59
3	81.6	0.114	80.0	6.393
4	73.9	0.130	73.9	8.838

Pode-se observar que para os Testes experimentais 1 e 3 o método *Watershed* produziu o maior *score* comparado com o método de segmentação *Random Walker*. Já para os Testes 2 e 4, os valores do *score* foram similares, porém o *Watershed* apresentou um menor tempo computacional. Essa diferença entre os tempos dos métodos é evidenciada ao utilizarmos uma imagem completa obtida através de um VANT (4608x3456 *pixels*). O algoritmo *Random Walker* não consegue finalizar a segmentação em uma imagem completa, consumindo mais que 6GB de memória, o que justifica a divisão da imagem em quatro partes para obtenção dos resultados.

A Figura 2 apresenta o resultado do método de segmentação *Watershed* para o Teste 1. A Figura 3 apresenta o resultado da segmentação utilizando o *Random Walker* para o mesmo teste.

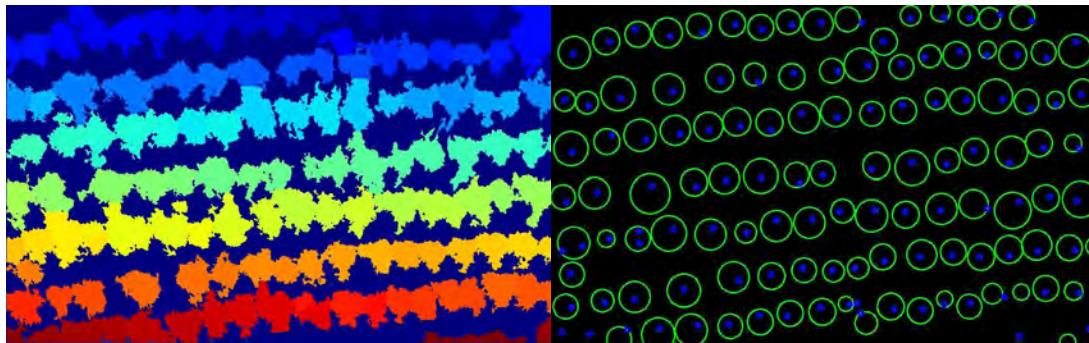


Figura 2. Resultado do método *Watershed* em diferentes cores, seguido dos pontos que foram marcados (ou detectados) nas regiões das copas de eucalipto para o Teste 1.

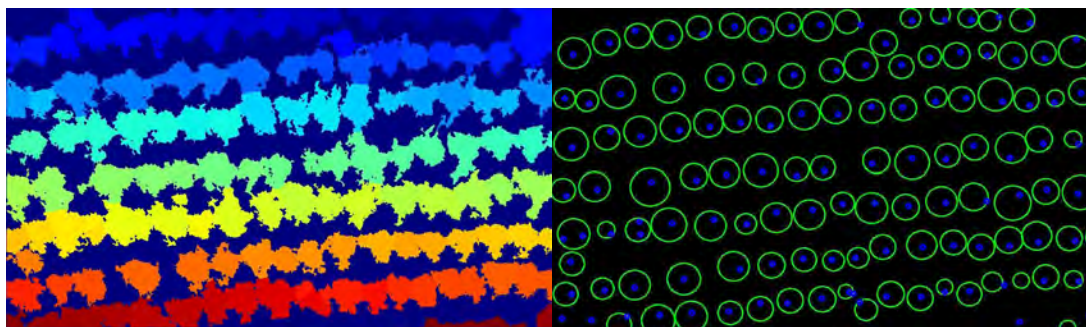


Figura 3. Resultado do método *Random Walker* em diferentes cores, seguido dos pontos que foram marcados (ou detectados) nas regiões das copas de eucalipto para o Teste 1.

Para todos os Testes, o resultado visual da segmentação foi similar devido ao fato das sementes iniciais serem as mesmas. A diferença entre a detecção produzida pelos algoritmos é a identificação da fronteira entre as copas de árvores de eucalipto. Para a maioria dos resultados obtidos neste trabalho, o *Watershed* apesar de ser uma técnica bastante conhecida na literatura, consegue segmentar imagens aéreas de alta resolução que é necessário em nosso contexto.

4. Conclusões

Foi proposto um método de segmentação para contar árvores através de imagens aéreas obtidas por um VANT em ambiente externo. Particularmente, as árvores são identificadas pelos métodos de segmentação em imagens NIR. Adicionalmente, o *Watershed* e *Random Walker* foram avaliados.

Os resultados providos neste trabalho são significativos para a agricultura de precisão. As árvores podem ser quantificadas rapidamente. A contribuição deste estudo é a metodologia proposta e a avaliação das técnicas de segmentação, a partir de imagens aéreas usando um VANT.

Como trabalhos futuros, consideraremos outras técnicas de pré-processamento e avaliaremos diversas técnicas de segmentação, a fim de ajudar na contagem de árvores do ambiente agrícola. Além disso, extrairemos o solo utilizando técnicas de aprendizado de máquina supervisionada para a obtenção de melhores resultados, considerando o *score* do modelo (método de segmentação).

Agradecimentos

Os autores gostariam de agradecer o suporte garantido pelas agências de pesquisa CNPq e FAPESP.

Referências

- BEUCHER, S.; LANTUÉJ, C. Use of watersheds in contour detection. International workshop on image processing, real-time edge and motion detection, 1979.
- JAIN, A. K. Fundamentals of digital image processing. New Jersey: Prentice-Hall, 1989.
- JENSEN, J. R. Sensoriamento Remoto do ambiente: Uma perspectiva sobre recursos terrestres. São José dos Campos, SP. Ed. Parêntese, 2009.
- ROBERTO, A. J. (2013). Extração de Informação Geográfica a partir de Fotografias Aéreas obtidas com VANTs para apoio a um SIG Municipal. Dissertação (Mestrado). Faculdade de Engenharia do Porto, Porto - Portugal.
- LARSEN, M.; ERIKSSON, M.; DESCOMBES, X.; PERRIN, G.; BRANDTBERG, T.; GOUGEON, F.A. Comparison of six individual tree crown detection algorithms evaluated under varying forest conditions. 2011. International Journal of Remote Sensing 32(20): 5827-5852.
- EBEE (2014). Sense fly. Disponível em: < <https://www.sensefly.com/drones/ebee.html> >. Acesso: 1 Set. 2014.



ALOCÇÃO DE TAREFAS PARA COORDENAÇÃO DE ROBÔS HETEROGÊNEOS PARA AGRICULTURA DE PRECISÃO

E.S. Fraccaroli¹, R.A.F. Romero¹

(1) Instituto de Ciências Matemáticas e de Computação, ICMC/USP, Avenida Trabalhador São-Carlense, 400, 13566-590, São Carlos, SP, eduardo.fraccaroli@gmail.com, rafrance@icmc.usp.br

Resumo: O Brasil é uma referência mundial na produção e exportação de laranja, entretanto o cultivo da laranja pode sofrer diversos problemas e perdas de produtividade por motivos diversos, como por exemplo, pragas. Para reduzir os riscos e perdas, torna-se interessante o uso de sistemas automatizados de monitoramento, justificando a necessidade de realizar a coleta de dados para determinar diversos fatores, tais como: estimativa da quantidade de frutos, detecção de pragas, taxa de desenvolvimento e grau de maturidade das plantas, que é diretamente relacionada com a resistência, sabor e qualidade do fruto, entre outros. Determinadas plantações, como a de laranja, não podem ser monitoradas somente via solo ou somente via imagens aéreas, tornando necessário mesclar ambas as abordagens de acordo com o parâmetro a ser monitorado. Com isso propomos a um sistema de monitoramento de ambientes agrícolas baseado na cooperação de robôs terrestres e robôs aéreos, que trabalham em conjunto para realizar a coleta dados em campo.

Palavras-chave: alocação de tarefas, robôs heterogêneos, coleta de dados, agricultura de precisão.

TASK ALLOCATION TO COORDINATE HETEROGENEOUS ROBOTS TO PRECISION AGRICULTURE

Abstract: Brazil is a world reference in the production and export of orange, though the cultivation of orange can suffer many problems and loss of productivity for various reasons, such as pests. To reduce risks and losses, it becomes interesting to use automated monitoring systems, justifying the need for data collection to determine several factors, such as estimating the amount of fruits, pest detection, rate of development and degree of plant maturity, which is directly related to the strength and quality of the fruit flavor, among others. Certain crops, such as orange, can not be monitored only via ground or only via aerial imagery, making it necessary to merge both approaches according to the parameter being monitored. Thus, we propose a monitoring system of agricultural environments based on cooperation of ground robots and aerial robots that work together to perform field data collection.

Keywords: task allocation, heterogeneous robots, data collection, precision agriculture.

1. Introdução

Os robôs têm sido utilizados em tarefas cada vez mais variadas e difíceis, incluindo a exploração planetária, fabricação e construção, na assistência médica, busca e salvamento e na automação residencial. Na agricultura de precisão os robôs móveis auxiliam em diversas frentes como: a coleta de dados, a colheita, a aplicação de defensivos e adubos e no processo de plantio das sementes. Neste trabalho, uma nova plataforma para a coleta de dados está sendo proposta, que permitirá que a captura dos dados fique mais próxima dos objetos de interesse. Como são utilizados múltiplos robôs, o tempo total de captura é minimizado. Além disso, os dados obtidos são mais realísticos e, portanto, permitem uma análise mais confiável.

Como os seres humanos, os robôs que trabalham em ambientes desafiadores podem potencialmente, ter um desempenho melhor trabalhando em conjunto como uma equipe ao invés de trabalharem sozinhos. Idealmente, os robôs coordenam a redistribuição dos recursos entre si de tal forma que permitam cumprir a sua missão de forma eficiente e confiável.

A coordenação é definida como o ato de gerenciar e combinar de modo a produzir resultados harmoniosos (BEKEY *et al.*, 2008). A estratégia de coordenação que usa a atribuição de tarefas para gerenciar a distribuição delas para vários robôs, é largamente utilizada e apresenta uma série de vantagens quando comparado com abordagens usando um conjunto de restrições. De acordo com as características da equipe de robôs, uma determinada tarefa pode ser executada por um ou mais robôs. A equipe deve realizar a coordenação e analisar quais ações devem ser executadas e quais robôs devem operar. Isto é um problema de alocação de tarefas, que segundo (GERKEY; MATARIC, 2004), consiste basicamente em definir quais tarefas cada robô deve executar para atingir um objetivo global.

Para sistemas distribuídos, a abordagem mais utilizada é o *market-based*. Essa abordagem é baseada no mercado acionário, onde uma tarefa é informada por um arrematador (*auctioneer*) e os robôs se comunicam para enviar um lance (*bid*) para a tarefa de acordo com a sua habilidade (DIAS *et al.*, 2006).

A aplicação escolhida para testar a plataforma proposta é um cenário de plantação de laranjas. Nesse cenário, o problema principal é definir como um conjunto de robôs devem percorrer todas as fileiras do plantio, realizando a coleta de dados. Para isso, serão utilizados os robôs aéreos, pois dentre as diversas características que os diferenciam dos robôs terrestres, as mais importantes são: realizar varreduras em diferentes altitudes, voo estabilizado e manobrabilidade. O robô terrestre percorre as ruas que estão na perpendicular em relação às fileiras, e contabiliza o número de fileiras. O robô terrestre percorre a quantidade exata de fileiras de acordo com a quantidade de robôs aéreos disponíveis para realizar a coleta de dados.

Dessa forma, o principal objetivo do trabalho é o desenvolvimento de técnicas de distribuição de tarefas para um conjunto híbrido de robôs terrestres e aéreos com o objetivo de coleta de dados e monitoramento de uma determinada área de plantio.

2. Materiais e Métodos

A metodologia proposta é baseada em uma arquitetura composta por um robô terrestre e quatro robôs aéreos. Inicialmente, um robô terrestre percorre uma rua do ambiente a ser monitorado, contando as linhas de plantio de árvores e identificado a posição geográfica onde cada linha de plantio é iniciada. Em seguida, o robô terrestre envia comandos para cada robô aéreo informando a coordenada (x,y) da entrada de cada linha de plantio. Para realizar essa coordenação entre os robôs, utiliza-se a abordagem *market-based* (DIAS *et al.*, 2006).

O método proposto é uma modificação do processo de coordenação para um leilão combinatório que considera as características dos robôs, as características das tarefas no processo de leilão e a comunicação. Como resultado, o método permite que todos os robôs sejam alocados em cada rodada do leilão.

O processo de ajuste mútuo permite que os robôs organizem suas próprias tarefas. Nesse modelo de coordenação não existe um controle externo sobre as decisões e os robôs coordenam suas próprias tarefas. Assim, a distribuição das tarefas é gerenciada pelo robô terrestre. A sequência de eventos do método desenvolvido é descrita em seguida:

Passo 1: O robô terrestre verifica a quantidade de robôs aéreos disponíveis para realizar a tarefa de coleta de dados;

Passo 2: O robô terrestre recebe o feedback da quantidade (y) de robôs aéreos;

Passo 3: O robô terrestre se desloca $x = 2 \cdot y - 1 + 1/2$ (quantidade de linhas de plantio); Equação (1)

Passo 4: O robô terrestre inicia a operação de alocação das tarefas;

Passo 5: O robô terrestre informa para os robôs aéreos as tarefas que deverão ser realizadas, e a distância deles até as respectivas fileiras;

Passo 6: Os robôs aéreos informam via lances as suas capacidades, como tempo de máximo de operação (nível da bateria) e se está disponível;

Passo 7: O robô terrestre avalia os lances, determina os vencedores de acordo com as suas habilidades e aloca as tarefas;

Passo 8: Os robôs aéreos executam as tarefas.

Para o processo de alocação das tarefas, é fundamental determinar quais tarefas fazem parte do escopo da aplicação de coleta de dados. Para a aplicação proposta foram utilizados um robô terrestre e quatro robôs aéreos. As tarefas foram divididas em dois grupos:

- Tarefas executadas de forma autônoma (decolar, pousar, verificar o nível da bateria, navegação autônoma, coletar dados e enviar dados);
- Tarefas executadas de forma semi-autônoma (iniciar a missão, pausar a missão, alterar a missão e abortar a missão).

3. Resultados e Discussão

O ambiente de simulação ROS (*Robot Operating System*), foi utilizado para desenvolvimento, avaliação e teste do algoritmo proposto. O robô terrestre utilizado foi o Husky (CLEARPATH, 2014). Para essa aplicação, o Husky foi alterado recebendo uma plataforma na parte superior do robô terrestre para transportar os quatro robôs aéreos (Figura 2). Como robôs aéreos foram utilizados quadricópteros genéricos (HECTOR, 2014). Esses foram modelados para o ambiente simulado Gazebo/ROS pelo Instituto de Sistemas de Voo e Controle Autônomo da Universidade Técnica de Darmstadt.

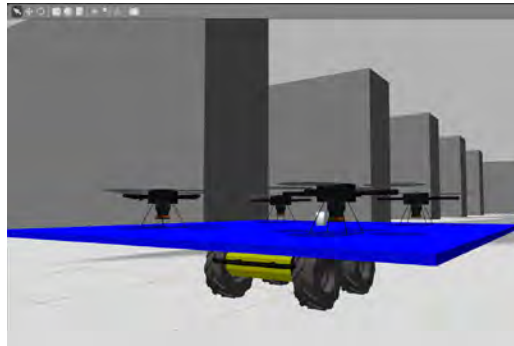


Figura 2. Robô terrestre e robôs aéreos simulados no cenário proposto.

Foram utilizados dois sensores para localização no ambiente, um sensor *laser* e uma câmera para controle da locomoção e aquisição de dados. Tanto no robô terrestre quanto no robô aéreo, foram acoplados sensores *laser* Hokuyo, modelo UTM-30LX (HOKUYOU, 2014). Foram utilizadas duas câmeras em cada robô aéreo para coleta de dados de ambos os lados das linhas de plantio.

Para avaliação do método proposto para alocação de tarefas foram estipulados quatro possíveis cenários:

Cenário 1: apenas um robô terrestre e um robô aéreo;

Cenário 2: apenas um robô terrestre e dois robôs aéreos;

Cenário 3: apenas um robô terrestre e três robôs aéreos;

Cenário 4: apenas um robô terrestre e quatro robôs aéreos.

Em todos os cenários, o procedimento realizado é o mesmo, ou seja, o robô terrestre identifica via comunicação direta a quantidade de robôs aéreos disponíveis para realizar a coleta dos dados da plantação. Assim que todos os robôs aéreos respondem o chamado, o robô terrestre se locomove obedecendo ao parâmetro x resultante da Equação (1). O diferencial de um cenário para outro se dá no momento que o robô terrestre termina de se locomover. Ele inicia o processo de alocação das tarefas de acordo com a quantidade de robôs aéreos disponíveis. Após o robô aéreo percorrer a rua, ele retorna e pousa na plataforma situada em cima do robô terrestre e o processo se repete. O processo continua somente se ambos os robôs possuírem condições (nível da bateria) para realizarem as tarefas.

Tabela 1. Tempo médio por cada cenário.

Cenário	Tempo médio
1	8min 36sec
2	5min 47sec
3	5min 25sec
4	5min 46sec

Os resultados obtidos nos experimentos mostram que há grande diferença entre a utilização de apenas um robô aéreo e mais de um robô, para realizar a tarefa de coleta dos dados. Foram realizadas 20 execuções em cada cenário simulado e as médias dos tempos para completar as tarefas são apresentadas na Tabela 1.

Avaliando os resultados é possível visualizar que a adição de mais de dois robôs aéreos, não implica substancialmente no tempo total de completude da tarefa para essa dada aplicação. Os tempos de cada simulação em cada um dos quatro cenários apresentaram diferenças em razão do processo de alocação das tarefas, principalmente no primeiro cenário onde o único robô nem sempre estava disponível para receber novas tarefas, pois ainda estava executando outra tarefa. Com a adição de mais robôs aéreos o tempo de execução deveria ser menor, mas com o aumento de robôs a possibilidade de falha aumenta, forçando os outros robôs cobrirem a área não varrida por esse robô com falha.

4. Conclusões

Neste artigo foi proposto um modelo capaz de alocar dinamicamente tarefas que considera os seguintes fatores: as habilidades dos robôs, a quantidade de robôs envolvidos e o ambiente. A alocação de tarefas é realizada por meio do processo modificado de leilão combinatório e do ajuste mútuo, principal contribuição do trabalho. Os experimentos por meio de simulações comprovaram que o sistema proposto conseguiu alocar as tarefas atingindo o objetivo global, considerando a relação tempo versus quantidade de robôs. Desta forma, a abordagem proposta possui grande valia para resolver de maneira eficiente o problema proposto de coleta de dados na agricultura de precisão. Como trabalhos futuros, pretende-se realizar a inserção de outros parâmetros para avaliar as habilidades dos robôs aéreos, como confiabilidade, capacidade de *payload* para acoplamento de diferentes tipos de sensores e robustez a falhas. Além disso, pretende-se estender a proposta para uma arquitetura descentralizada na qual não haverá robô como ponto central de falha, no processo de alocação das tarefas. Espera-se que essa extensão seja robusta o suficiente para ser utilizada em outras aplicações.

Agradecimentos

Os autores gostariam de agradecer a FAPESP (Fundação de Amparo a pesquisa do Estado de São Paulo), ao CNPq (Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico) e a CAPES (Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior) pelos auxílios financeiros propiciados.

References

- BEKEY, G.; AMBROSE, R.; KUMAR, V.; LAVERY, D.; SANDERSON, A.; WILCOX, B.; YUH, J.; ZHENG, Y.; Robotics: State of the art and future challenges, Imperial College Press, 2008.
- CLEARPATH, Husky in action gallery, <http://clearpath.wpengine.netdna-cdn.com/wp-content/uploads/2012/11/Gallery_Husky_Grass_Pose.png>, Acessado em Junho de 2014.
- DIAS, M. B.; ZLOT, R. M.; KALRA, N.; STENTZ, A. T.; OMarket-based multirobot coordination: A survey and analysis, Robotics Institute, Pittsburgh, PA, 2006.
- GERKEY, B. P.; MATARIC, M. J.; A formal analysis and taxonomy of task allocation in multi-robot systems, The International Journal of Robotics Research, 23(9):939-954, 2004.
- HECTOR, Heterogeneous Cooperating Teams of Robots, <<http://www.gkmm.tu-darmstadt.de/rescue/?q=node/4>>, 2012, Acessado em Junho de 2014.
- HOKUYO, Scanning Laser Range Finder UTM-30LX/LN Specification, <http://www.hokuyo-aut.jp/02sensor/07scanner/download/products/utm-30lx/data/UTM-30LX_spec_en.pdf>, 2012, Acessado em Junho de 2014.



TÉCNICAS PARA CARACTERIZAÇÃO DOS ESTOQUES DE CARBONO E HUMIFICAÇÃO DA MATÉRIA ORGÂNICA EM DIFERENTES SISTEMAS DE MANEJO DE SOLOS NA REGIÃO DE MOCOCA (SP)

I.A. Fachini¹, C.C. Ronquim², E.B. de Figueiredo³, R.O. Bordonal³, N.L. Scala-Júnior³, D.M.B.P. Milori⁴

(1) Centro Universitário Central Paulista, UNICEP, Rua Pedro Bianchi, 111, São Carlos, SP, 13570-300, mara.brotas@hotmail.com

(2) Embrapa Monitoramento por Satélite, Avenida Soldado Passarinho, 303, 13070-115, carlos.ronquim@embrapa.br

(3) Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, UNESP, Via de Acesso Prof. Paulo Donato Castellane s/n, 14884-900, Jaboticabal, SP, eduardobfigueiredo@hotmail.com, rbordonal@yahoo.com.br, lascala@fcav.unesp.br

(4) Embrapa Instrumentação, Rua 15 de Novembro, 1452, 13560-970, São Carlos, SP, debora.milori@embrapa.br

Resumo: Devido à crescente preocupação com o meio ambiente, o estudo de solos tem ganhado destaque nos últimos anos. O solo é o maior reservatório de Carbono terrestre, assim desempenha papel fundamental no ciclo deste elemento. O estudo do estoque de Carbono no solo é importante pois diferentes tipos de manejo e culturas podem aumentar a concentração deste elemento no solo e assim diminuir o efeito estufa. O objetivo desse estudo foi avaliar as variações dos estoques de carbono no solo e humificação da matéria orgânica do solo (MOS) devido às mudanças de uso do solo em áreas agrícolas e mata nativa. Foram utilizadas as técnicas de Análise Elementar (CHN) e Espectroscopia de Fluorescência Induzida por Laser (LIFS) para análises da concentração de Carbono e do grau de humificação da MOS respectivamente. Foram avaliadas amostras de solo de áreas de mata nativa, café e uma área de café convertida para cana de açúcar sob regime de colheita crua, coletadas na região de Mococa, SP. Os resultados mostram que áreas de mata nativa estocam mais Carbono do que áreas agrícolas, além disso, também foi possível concluir que o estoque de Carbono é mais estável em horizontes mais profundos. Dentre os manejo agrícolas, o Café-CanaCrua foi o que melhor apresentou quantidade de Carbono estável.

Palavras-chave: sequestro de carbono, LIFS, sustentabilidade, matéria orgânica, índice de humificação.

TECHNIQUES FOR SOIL CARBON STOCKS CHARACTERIZATION AND ORGANIC MATTER HUMIFICATION UNDER DIFFERENT SOIL MANAGEMENT SYSTEMS IN AGRICULTURAL AREAS IN MOCOCA (SP)

Abstract: Due to the growing concern about the environment, the study of soils has gained prominence in recent years studies. Soil is the largest terrestrial carbon reservoir, thus plays a key role in this element cycle. The study of the carbon stock in the soil is important because different types of management and cultures may increase or reduce its concentration on soil, thereby affecting the greenhouse effect. The aim of this study was to evaluate changes in stocks of soil carbon and humification index of soil organic matter (SOM) due to changes in land use in agricultural and native forest areas. Techniques Elemental Analysis (CHN) and Spectroscopy Laser Induced Fluorescence (LIFS) for analysis of the concentration of carbon and the degree of humification of SOM were used respectively. Soil samples from a native forest area, coffee plantation and an area of coffee converted to sugarcane crop under green harvest regime were collected in the region of Mococa, SP. The results show that areas of native forest present higher soil carbon stock comparing to agricultural areas. Comparing the humification index of SOM it was possible to see that agricultural areas showed higher stable carbon than native forest.

Keywords: carbon sequestration, optic precision, sustainability, organic matter, humification index.

1. Introdução

As alterações no armazenamento de carbono no solo são influenciadas pelas formas de uso do solo (CARVALHO et al., 2010) e portanto, diferentes tipos de manejo do solo podem levar a um aumento ou decaimento dos nos teores de carbono no solo (LAL, 2004).

Pesquisas afirmam que o sinal de fluorescência emitido a partir de uma amostra de solo excitado próximo à radiação azul do ultravioleta é devido à matéria orgânica mais humificada (SEGNINI et al., 2010). Este método espectroscópico se destaca entre outros métodos devido à possibilidade de se trabalhar com a amostra *in natura* e sem a interferência de metais paramagnéticos, mostrando serem adequados para análises manejo agrícolas, estudos

ambientais de sequestro de carbono pelo solo, que visa a diminuição do efeito estufa e controle de parâmetros que afetem as mudanças climáticas globais.

O método por combustão via seca (analisador elementar – CHNS) é considerado uma referência mundial, e é eficiente na determinação de carbono, pois converte todo o carbono em presença do oxigênio para CO_2 durante o processo de aquecimento (SKJEMSTAD; TAYLOR, 1999).

Segundo Segnini e colaboradores (2013), em pastos melhorados, o uso de gramíneas introduzidas com manutenção da fertilidade do solo e manejo adequado, o carbono do solo pode ser mantido em níveis semelhantes ou maiores do que em florestas. Entretanto, em pastos degradados e áreas agrícolas frequentemente manejadas com uso do fogo, com pequena quantidade de aporte material orgânico (biomassa), ou manejo incorreto, podemos ter uma redução dos estoques de carbono no solo.

O objetivo do trabalho foi determinar os estoques de carbono de uma área de mata nativa como referência, uma área com a cultura de café e outra área de café convertida para cana-de-açúcar dois anos antes, e estimar o grau de humificação da matéria orgânica do solo (MOS) e correlacioná-lo com o estoque de carbono das áreas em estudo.

2. Materiais e Métodos

2.1. Área de Estudo

As áreas do experimento em estudo estão localizadas na região de Mococa, interior de São Paulo e são decorrentes de variados sistemas de cultivo de manejo do solo: Mata nativa como referência, café implementado a mais de 6 anos e uma área de café convertida em cana-de-açúcar sob regime de colheita crua, dois anos antes da realização do experimento.

2.1.1. Amostragem e preparação das amostras de solos

As amostras foram coletadas em 4 profundidades (0-10, 10-20, 20-60, 60-100 cm), em 5 replicatas, totalizando 60 amostras. Os procedimentos de amostragem, preservação e preparação das amostras seguiram métodos oficiais (EMBRAPA, 1997). As amostras de solo foram secas, retiraram-se cascalhos e restos vegetais e posteriormente os solos foram passados em peneira de 2 mm. Em seguida, parte da amostra de solo foi moída (homogeneizada) e passada em peneira de 100 mm (150 mesh) para as análises instrumentais. Para as análises de LIFS das amostras, foram preparadas 2 pastilhas de 1 cm de diâmetro e 2 mm de espessura e aproximadamente 0,5 g de amostra de solo. Para determinação de carbono utilizou-se 10 mg de amostras de solo pesadas diretamente em cápsulas de estanho consumíveis. Em seguida, as cápsulas de estanho foram fechadas manualmente e introduzidas no forno do analisador elementar (CHNS). As medidas foram feitas em duplicata. O cálculo da densidade foi realizado após secagem de aproximadamente 24h em estufa a 105°C até massa constante. A partir da massa seca e o volume conhecido do anel, calculou-se a densidade do solo.

Além da determinação dos teores de carbono no solo, foram realizados os cálculos para as estimativas dos estoques de carbono no solo (ECs), em megagramas (Mg de C ha^{-1}), corrigindo-se os valores com as respectivas densidades do solo coletadas para cada profundidade das amostras de solo coletadas. A equação utilizada para a estimativa dos ECs foi: $\text{EC (Mg ha}^{-1}) = 10 \cdot (\text{C} \cdot \text{Ds} \cdot \text{I})$, onde “C” é a quantidade de carbono em g kg^{-1} , “Ds” a densidade do solo em mg m^{-3} e “I” a espessura da camada em metros.

2.2. Metodologias utilizadas

2.2.1. Análise elementar

O Analisador Elementar (CHN) utilizado na determinação do carbono do solo é baseado no processo de combustão a seco que permite a determinação porcentual de elementos químicos carbono, hidrogênio, nitrogênio e enxofre de uma amostra. O material analisado foi envolvido em uma cápsula de estanho para acelerar o processo de combustão. Com isso a amostra é totalmente queimada e em seguida os gases da sua combustão são analisados e os produtos são CO_2 para análise de C, H_2O para análise de H e NO para análise de N, os quais são separados por uma coluna cromatográfica. Todos os resultados da análise elementar são baseados em um valor de padrão conhecido, a acetanilida, um padrão orgânico de composição elementar conhecida. O equipamento empregado foi um analisador elementar da marca Perkin Elmer modelo 2400, pertencente à Embrapa Instrumentação.

2.2.2. Espectroscopia de Fluorescência Induzida por Laser

A caracterização por Fluorescência induzida por Laser, tem o objetivo de determinar o índice de humificação da MOS e foi realizada empregando-se um sistema desenvolvido pela EMBRAPA Instrumentação. O sistema é composto de um laser de diodo emitindo em 405 nm com 20 mW potência, o espectro é adquirido por um espectrômetro com resolução de 10 nm e com faixa de aquisição de 475 a 800 nm.

3. Resultados e Discussão

3.1. Estudos da Análise elementar (CHN)

Na Figura 1, encontram-se os resultados para os valores de estoques de carbono (Mg C ha^{-1}), para cada área de estudo, mata nativa, café e uma área de café que foi convertida para a cultura da cana-de-açúcar 2 anos antes das coletas referentes a este estudo, considerando-se a profundidade total do solo de 0-100 cm, e amostras e resultados estratificados em 0-10, 10-20, 20-60 e 60-100 cm, determinados através da técnica de espectroscopia de LIFS e CHNs.

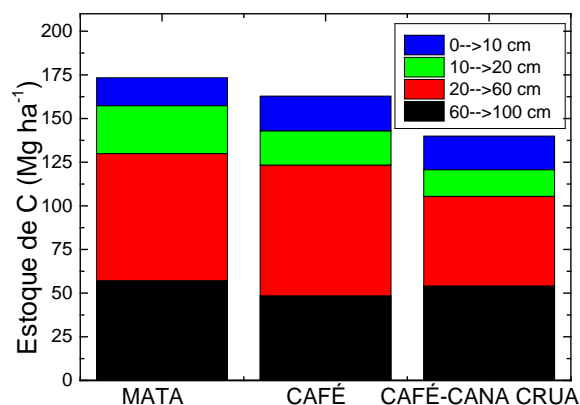


Figura 1. Variação dos estoques de carbono médio (EC, Mg C ha^{-1}), considerando-se as camadas amostradas de 0-10 cm, 10-20 cm, 20-60 cm e 60-100 cm para diferentes uso do solo, na área de referência de mata nativa, e nas culturas café e área de café convertida para cana-de-açúcar sob regime de colheita mecanizada crua.

Nossos resultados mostram variações dos estoques de C no solo para profundidade total de 0-100 cm comparando-se a área de mata nativa e áreas convertidas para fins agrícolas. A área de mata nativa apresentou o maior estoque de C total no solo considerando-se todas as camadas avaliadas, com 173 Mg C ha^{-1} . A área de cultura agrícola com café (163 Mg C ha^{-1}) apresentou uma redução de 6% no estoque de C em relação à área de mata nativa e a área de cana-de-açúcar (140 Mg C ha^{-1}), convertida de café para cana-de-açúcar 2 anos antes deste estudo e adjacente à área de mata, apresentou uma redução de 19% em relação a área de mata (Figura 1). A maior redução do estoque de C no solo observada na área de cana-de-açúcar provavelmente deve-se a um preparo mais intensivo do solo para instalação da cultura (DE FIGUEIREDO et al., 2014). Práticas menos intensivas do solo no momento de renovação da cana de açúcar podem favorecer o aumento do estoque de C no solo em áreas de cana-de-açúcar.

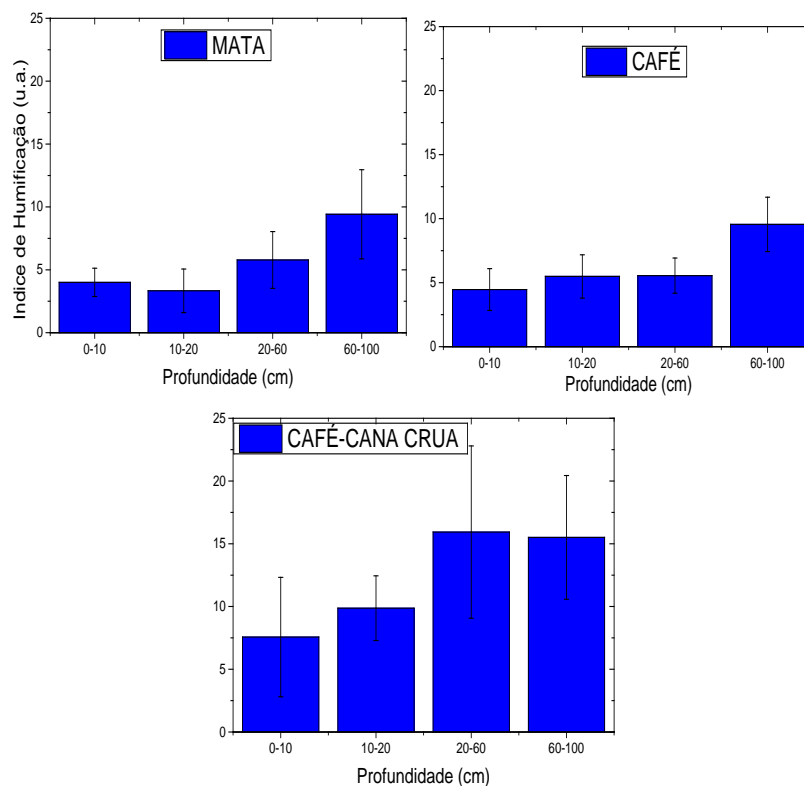


Figura 2. Índice de humificação de amostras de solo para as áreas de mata nativa, café e café convertida para cana-de-açúcar colhida crua.

3.2. Estudos da Fluorescência Induzida a Laser (LIFS)

A técnica LIFS foi aplicada as amostras de solos para avaliar o índice de humificação da MOS. A determinação do índice de humificação (H_{LIFS}) é realizada através do cálculo da razão entre o valor da área sob o espectro de emissão de fluorescência e a porcentagem de carbono presente na amostra (MILORI et al., 2006).

Através dos gráficos mostrados na figura 2, pode-se inferir que apesar da área de mata ter maior estoque de Carbono (como visto no tópico anterior) esta área não apresenta grande quantidade de Carbono estável, ou seja, a maior parte do Carbono da mata nativa é Carbono lábil. O comportamento contrário é notado nas áreas agrícolas, onde o carbono estável está mais pronunciado do que na mata nativa.

4. Conclusões

No presente estudo pôde-se concluir que, entre as áreas agrícolas estudadas, a que mais se aproxima da mata nativa em termos de estoque de carbono é a de Café. A hipótese mais plausível para explicar este resultado é que no caso da área de Café-cana-crua o solo foi submetido a um preparo mais intensivo para a instalação da nova cultura, o que pode ter reduzido o estoque de carbono no solo. Além disso, a MOS da área de Café-cana-crua também apresentou uma humificação maior, que pode ser resultado da degradação sofrida no preparo onde as frações mais lábeis foram consumidas. Portanto, a implantação de novas culturas agrícolas pode favorecer a perda de C do solo. Assim, estes resultados enfatizam a importância da avaliação do impacto destas mudanças de uso do solo, bem como o processo de recuperação destas áreas.

Agradecimentos

À FAPESP, CNPq, Embrapas Instrumentação, Pecuária Sudeste e Monitoramento por Satélite, UNESP - Jaboticabal e o projeto: CARBCANA- MP2.

Referências

- CARVALHO, J.L.N.; AVANZI, J.C.; SILVA, M.L.N.; MELLO, C.R.; CERRI, C.E.P. Potencial de sequestro de carbono em diferentes biomas do Brasil. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, 34:277-289, 2010.
- EMBRAPA. Manual de Métodos de Análise de Solos. Rio de Janeiro: Centro Nacional de Pesquisa de solos. 2. ed. 210 p. 1997.
- FIGUEIREDO, E. B., PANOSSO, A. R., REICOSKY, D. C., & SCALA, N. L. Short term CO₂ C emissions from soil prior to sugarcane (*Saccharum spp.*) replanting in southern Brazil. *GCB Bioenergy*, 2014.
- LAL, R. Soil carbon sequestration to mitigate climate change. *Geoderma*, 123:1-22, 2004.
- MILORI, D. M. B. P.; GALETI, H. V. A.; MARTIN-NETO, L.; DIECKOW, J.; GONZÁLEZ-PÉREZ, M.; BAYER, C.; SALTON, J. "Organic matter study of whole soil samples using laser-induced fluorescence spectroscopy". *Soil Science Society of America Journal*, 70, 57-63, 2006.
- SEGNINI, A.; POSADAS, A.; QUIROZ, R.; MILORI, D. M. B. P.; SAAB, S. C.; VAZ, C. M. P.; MARTIN-NETO, L. Spectroscopic assessment of soil organic matter in wetlands from the high Andes. *Soil Science Society of America Journal*, v.74, p.2246-2253, 2010.
- SEGNINI, A.; OTAVIANI JR, P.L.; WATANABE, A.M.; XAVIER, A.A.P.; OLIVEIRA, P.P.A.; MILORI, D.M.B.P. Sequestro de Carbono e Humificação da Matéria Orgânica do Solo em Sistemas Produtivos da Pecuária. *Anais do Encontro Brasileiro de Substâncias Húmicas*, p.112, 2013.
- SKEJSTAD, J. D.; TAYLOR, J. A. Does the Walkley-Black methods determine soil charcoal? *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, Philadelphia, v. 30, p.2299-2310, 1999.



REDE CAN PARA ESTIMATIVA DE ORIENTAÇÃO E POSIÇÃO DE MÁQUINAS AGRÍCOLAS

D. Diegues¹, T. de F.P.A.T. Pazelli¹, R. V. Aroca², R. S. Inoue¹

(1) Departamento de Engenharia Elétrica, UFSCar, Rodovia Washington Luís, km 235, SP 310, São Carlos, SP, daniel.diegues@gmail.com, rsinoue@ufscar.br, tatianapazelli@ufscar.br

(2) Departamento de Engenharia Mecânica, UFSCar, Rodovia Washington Luís, km 235, SP 310 São Carlos, SP, aroca@ufscar.br

Resumo: Este artigo propõe uma arquitetura de rede de comunicação usando tecnologia CAN (*Controller Area Network*) para estimativa de orientação e posição de máquinas agrícolas. A estimativa será realizada através da fusão dos sinais de uma UMI (Unidade de Medição Inercial) e de um receptor GPS (*Global Positioning System*). A arquitetura modular proposta permite que os pacotes de dados sejam transferidos dos nós sensores para a ECU (*Electronic Central Unit*) de processamento onde o algoritmo de filtragem será executado. O resultado do tratamento dos dados poderá ser disponibilizado pela rede a todos os dispositivos com interesse em utilizá-los.

Palavras-chave: agricultura de precisão, redes CAN, GPS, filtro de Kalman, unidade de medição inercial.

CAN NETWORK FOR HEADING AND POSITION ESTIMATIVE OF AGRICULTURAL MACHINES

Abstract: This paper proposes a CAN (Controller Area Network) bus network architecture for heading and position estimative of agricultural machinery. The estimative is performed using the fusion of signals from an IMU (Inertial Measurement Unit) and from a GPS (Global Positioning System) receiver. The proposed modular architecture allows data packets to be transmitted from the sensors nodes to the Electronic Central Unit (ECU) where the filtering algorithm is evaluated. The results on this data treatment can be made available via network to any device that can benefit from using such data.

Keywords: precision agriculture, controller area network, GPS, Kalman filter, inertial measurement unit.

1. Introdução

A agricultura de precisão teve seu maior desenvolvimento com o surgimento do GPS e em seguida com a utilização dos sistemas de piloto automático ou auto-esterçamento, que possibilitaram um aumento na capacidade produtiva com o mesmo maquinário e a utilização dos recursos de maneira mais eficiente (MOLIN, 2011; OLIVEIRA et al., 2011). Com o crescimento da agricultura de precisão, os sistemas de navegação com GPS têm se tornado cada vez mais utilizados, demandando níveis mais elevados de confiabilidade e exatidão.

O procedimento de localização do equipamento, por si só, é um elemento fundamental para determinar a qualidade de qualquer sistema de agricultura de precisão, já que a precisão do posicionamento vai determinar a precisão das medidas de amostras de solo e a precisão de aplicação de produtos no solo, afetando diretamente a produtividade. No entanto, quando se fala em sistemas de navegação, os sinais de GPS estão sujeitos a interferências, sendo facilmente obstruídos, além de possuírem medidas de baixa frequência, o que reduz a precisão do posicionamento, comprometendo o funcionamento do sistema (FARREL, 1998). Para solucionar este problema, uma proposta que tem sido bastante difundida é a da tecnologia de GPS de tempo real (GPS-RTK), com precisão de cerca de um centímetro. Entretanto, tais equipamentos são de alto custo, dificultando uma adoção mais ampla de tecnologias de agricultura de precisão.

Assim, torna-se interessante a utilização de um processo de navegação mais robusto: o sistema de navegação inercial (*Inertial Navigation System*). Este sistema é baseado nas medidas de aceleração linear e velocidade angular do veículo, obtidas através de um acelerômetro e de um giroscópio componentes de uma UMI (FARREL, 2008). As informações do GPS e dos sensores da UMI são integradas através da aplicação de um filtro de Kalman para gerar uma estimativa da posição real do veículo (GOMEZ et al., 2013). Contudo, para que esses sistemas se tornem operacionais é necessária uma eletrônica embarcada com vários elementos que necessitam comunicar-se entre si e com um sistema central. Em sistemas comerciais essa integração tem se tornado um problema pela falta de padronização entre os fabricantes. Em face disto, esforços têm sido aplicados na criação de padrões de comunicação, sendo o principal deles o ISO 11783, baseado na rede de campo CAN, interligando os diversos sensores e dispositivos até o terminal na cabine do trator (INAMASAU, 2011).

Neste contexto, verifica-se a necessidade de desenvolver sistemas de localização com elevada precisão a um custo baixo, próximo a trezentos dólares, e ainda possibilitar a integração eficaz desses sistemas com outros dispositivos de automação presentes em uma máquina agrícola. Neste trabalho propõe-se a utilização de uma UMI composta por acelerômetro, giroscópio e magnetômetro em conjunto com um receptor de GPS, integrados por um Filtro de Kalman. O sistema proposto utiliza dados inerciais para corrigir os erros de posição gerados quando o GPS está indisponível. A integração entre esses sistemas é baseada em um barramento CAN, futuramente, mais especificamente, o ISO 11783, cujo protocolo foi concebido para troca de dados entre diversos dispositivos de automação em máquinas agrícolas.

2. Materiais e Métodos

Para implementar o sistema de localização de um piloto automático voltado à área de agricultura de precisão é necessária a utilização de um receptor de GPS, para fornecer as informações de posição e velocidade e uma UMI que fornecerá os dados base para o cálculo do comportamento inercial do veículo. Nesta proposta, será aplicado um sistema de processamento capaz de utilizar todos os dados provenientes dos sensores em conjunto com o filtro de Kalman, além de realizar a comunicação de todos esses elementos através de uma rede CAN.

2.1. GPS e UMI

Os receptores de GPS são capazes de fornecer informações sobre posição e velocidade de plataformas móveis. Em geral, essas informações são transmitidas usando protocolo padrão NMEA 0183, que apresenta diversos tipos de mensagens, contendo dados de posicionamento, como latitude, longitude, altitude, número de satélites em vista pelo receptor, dentre outros. O receptor de GPS utilizado nesse trabalho é o SKYTRAQ Venus638FLP, fornecido pela SparkFun Electronics Inc., que oferece uma taxa padrão de 1Hz e provê as mensagens GPGLL, GPRMC, GPGGA, GPRMC e GPVTG do padrão NMEA 0183 (SKYTRAQ, 2008).

A UMI é composta pelo conjunto de 3 sensores: acelerômetro, giroscópio e magnetômetro. Com as medidas destes sensores é possível obter uma estimativa de atitude e orientação da plataforma, ou seja, os ângulos de rolagem, arfagem e guinada. Uma UMI capaz de fornecer todos os dados necessários é a 9DOF RAZOR da SparkFun Electronics Inc., composta por um acelerômetro digital de 3 eixos (ADXL345), um giroscópio de 3 eixos (ITG-3200) e um magnetômetro de 3 eixos (HMC5883L). Com este dispositivo, é possível optar pela leitura dos dados brutos (sem filtragem) de cada um dos sensores, ou ainda fazer a leitura dos dados já processados e filtrados na forma de ângulos de rolagem, arfagem e guinada.

2.2. Protocolo CAN

O CAN é um sistema de transmissão concebido para uso na área automobilística orientado à mensagem. O CAN apenas garante a transmissão de blocos de dados de forma confiável e com tolerância a erros, ficando outros aspectos, tais como endereçamento e controle de fluxo sob responsabilidade de camadas de nível mais alto. Uma mensagem CAN é dividida em duas partes: os quadros que transportam a mensagem e os campos (conjuntos de bits com função determinada) (SOUSA, 2002). Essas características são definidas pela camada de enlace, enquanto na camada física ficam definidos os níveis de tensão e sinais e as regras de acesso ao meio. Para a implementação dessas duas camadas neste trabalho são utilizados um microcontrolador com um periférico interno de CAN para a camada de enlace e um transceptor CAN externo para a camada física, o PIC18F2580 (MICROCHIP, 2009) e o transceptor MCP2551 (MICROCHIP, 2010) respectivamente.

2.3. Filtro de Kalman e INS

O filtro de Kalman é utilizado para a fusão dos sinais dos sensores, de forma a criar uma estimativa do estado em cada instante de tempo, utilizando as medições realizadas no processo. Dessa forma, o filtro de Kalman realiza tanto a predição das medidas quanto a correção dessas medidas (SIMON, 2001).

Sistemas de navegação inercial, ou INS (*Inertial Navigation System*), são baseados em medidas de acelerações lineares e velocidades angulares do veículo, as quais são obtidas através de acelerômetros e giroscópios, respectivamente. Essas medidas, por sua vez, não são sensíveis a interferências ou obstruções e permitem uma alta taxa de amostragem.

A posição e atitude do veículo no INS são obtidas através de uma dupla integração das acelerações lineares e uma simples integração das velocidades angulares, respectivamente. Contudo, sua desvantagem está no crescimento do erro de estimativa de posição e atitude devido à integração numérica das medidas dos sensores.

3. Resultados e Discussão

A determinação da atitude é feita através da estimativa dos ângulos de rolagem ϕ , arfagem θ e guinada ψ , chamados ângulos de Euler, através da combinação de sensores inerciais de uma UMI. A abordagem utilizada considera os sinais dos giroscópios em três eixos ortogonais, que fornecem velocidades angulares; acelerômetros em três eixos ortogonais, que fornecem acelerações lineares; e magnetômetros em três eixos ortogonais, que fornecem medidas de campo magnético, com as quais é possível obter a orientação do veículo. Em Inoue et al. (2009)

e Inoue et al. (2011) tem-se detalhes sobre a filtragem e aplicação em navegação inercial. A Figura 1 apresenta o diagrama de blocos do sistema de referência de atitude e orientação.

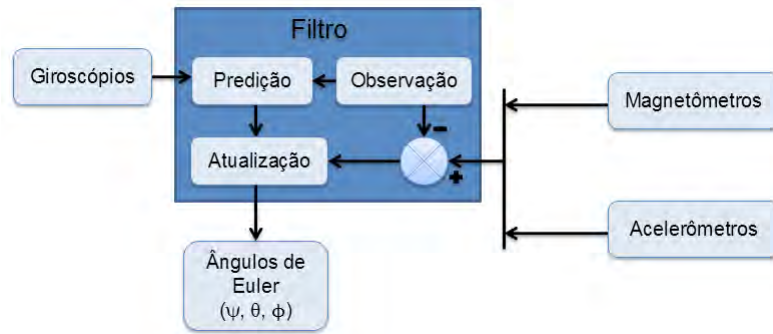


Figura 1. Diagrama de blocos do sistema de referência de atitude e orientação.

O GPS mantém os erros de navegação, provenientes das integrações numéricas do INS, dentro de uma certa faixa, uma vez que o GPS fornece medidas absolutas e seus erros de medida não dependem do tempo. Além disso, com a combinação do receptor GPS e do INS, no caso em que os dados do receptor GPS se encontram indisponíveis ou são ruins devido a obstáculos ou interferências, o INS fornece o posicionamento. A Figura 2 apresenta o diagrama de blocos do INS auxiliado por GPS.



Figura 2. Diagrama de blocos do INS auxiliado por GPS.

A rede CAN utilizada na integração do receptor GPS, da UMI, dos atuadores, demais sensores para o controle e, por fim, da central de processamento, deve ser considerada como parte da dinâmica, inserindo atrasos e ruídos no sistema de leitura e medição. Observa-se que essa interferência da rede deve ser cuidadosamente estudada, já que os algoritmos necessitam de dados com garantia de sincronismo entre os diferentes sensores. Na rede cada sensor está conectado a um nó, também chamado ECU (*Electronic Central Unit*). A Figura 3 apresenta uma topologia de rede com os elementos propostos.

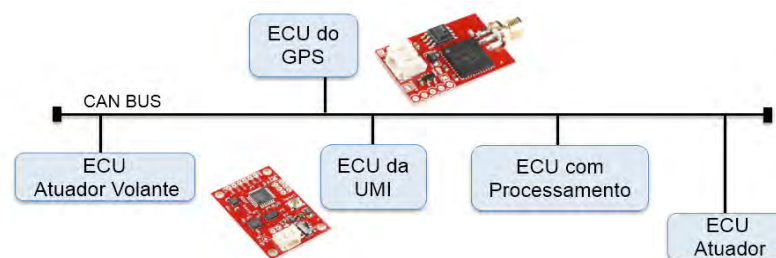


Figura 3. Rede CAN.

4. Conclusões

Este trabalho apresenta resultados preliminares de um projeto em andamento para construção de um sistema de navegação inercial utilizando fusão sensorial de um receptor GPS e uma unidade de medições inerciais. O objetivo é melhorar a robustez de sistemas de localização de máquinas agrícolas, uma vez que a localização precisa dos sistemas móveis é de extrema necessidade para a agricultura de precisão, tanto para aplicações em piloto automático quanto em sistemas de gerenciamento da lavoura. Na utilização de redes de comunicação entre os sensores e o processamento podem ocorrer atrasos e falta de sincronismo entre os dados. Portanto a aplicação de protocolos que garantam a integridade e a identificação unívoca desses dispositivos é imprescindível, pois o correto funcionamento da metodologia proposta depende de informações do GPS e dos dados inerciais, relacionados entre si,

fortalecendo o emprego do protocolo CAN e de suas camadas superiores como ISO 11783. Para a continuação do trabalho pretende-se finalizar a montagem de uma plataforma de testes que agregue todos os elementos em uma única rede, com a inclusão de uma ECU capaz de controlar um atuador para as rodas e para o volante do veículo.

Referências

- FAREEL, J. A. Aided navigation GPS with rate sensors. The McGraw-Hill Companies, 2008.
- FAREEL, J. A. The global position system and inertial navigation. The McGraw-Hill Companies, 1998.
- GOMEZ G., J.; RUIZ, G., R.; ALONSO, G., S.; GOMEZ, G., F. J. A Kalman filter implementation for precision improvement in low-cost GPS positioning of tractors. *Sensors*, Basel, Switzerland, v. 13, n. 11, p. 15307–23, 2013.
- INAMASAU, R. Y. Agricultura de precisão. Embrapa Instrumentação São Carlos. Boletim Técnico Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento, Brasília. p.28-34, 2011.
- INOUE, R. S.; TERRA, M. H. Robust filtering for attitude determination. In: WORLD CONGRESS OF THE INTERNATIONAL FEDERATION OF AUTOMATIC CONTROL, 18th, 2011, Milano, Italy. Proceedings... Milano, Italy, 2011.
- INOUE, R. S.; TERRA, M. H.; SIQUEIRA, A.; YABARRENA, J. C. Filtragem robusta para navegação inercial. In: SIMPÓSIO BRASILEIRO DE AUTOMAÇÃO INTELIGENTE, IX, 2009, Brasília, Brasil. Anais... Brasília, Brasil, 2009.
- MICROCHIP Technology Inc., High-Speed CAN Transceiver MCP2551, Revision F July 2010.
- MICROCHIP Technology Inc., PIC18F2480/2580/4480/4580 Data Sheet, 2009.
- MOLIN, J. P. Agricultura de precisão. Universidade de São Paulo/Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz. Boletim Técnico Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento, Brasília. p.5-27, 2011.
- OLIVEIRA, T.; MOLIN, J. Uso de piloto automático na implantação de pomares de citros. *Engenharia Agrícola*, Jaboticabal, p. 334–342, 2011.
- SIMON, D. Kalman Filtering. *Embedded Systems Programming*, p.72-79 June, 2001.
- SOUSA, R. CAN (Controller Area Network): uma abordagem para automação e controle na área agrícola. 2002. Dissertação (Mestrado Engenharia Mecânica) – Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo, São Carlos, 2002.
- SKYTRAQ, Technology Inc. Venus638FLPx GPS Receiver Data Sheet. 2008.



ANÁLISE DE CORRESPONDÊNCIA MÚLTIPLA PARA CARACTERIZAÇÃO DO PERFIL DE ADOTANTES DE AGRICULTURA DE PRECISÃO NO BRASIL

A.C.C. Bernardi¹, W. Barioni-Júnior¹, R.Y. Inamasu²

(1) Embrapa Pecuária Sudeste, Rodovia Washington Luiz, km 234, 13560-970, São Carlos, SP,
alberto.bernardi@embrapa.br, waldomiro.barioni@embrapa.br

(2) Embrapa Instrumentação, Rua Quinze de Novembro, 1452, 13560-970, São Carlos, SP,
ricardo.inamasu@embrapa.br

Resumo: O entendimento dos fatores que condicionam a adoção da agricultura de precisão (AP) pode ser decisivo para traçar estratégias que possibilitem sua disseminação pelos setores do agronegócio brasileiro. Este estudo teve como objetivo avaliar o perfil por produtores das principais regiões agrícolas do Brasil que adotam e utilizam as tecnologias de AP. O levantamento foi realizado com a aplicação de questionário a 301 proprietários e administradores. Foram utilizados os testes do qui-quadrado para verificar a existência de associação entre os fatores e o sistema de produção adotado (culturas, práticas conservacionistas e culturais) e análise de correspondência múltipla para a caracterização do perfil do adotante de AP. Os resultados indicaram que o perfil dos proprietários e administradores de propriedades que adotam a AP é jovem, instruído, possuem maior renda, são mais propensos a utilizar tecnologias e informática. As propriedades que utilizam AP são grandes extensões de terras, parte destas terras são arrendadas e em geral são solos de textura mais arenosa.

Palavras-chave: fatores de adoção, ferramentas de AP, agricultores, qui-quadrado, análise de correspondência múltipla.

MULTIPLE CORRESPONDENCE ANALYSIS FOR THE PROFILE DESCRIPTION OF THE PRECISION AGRICULTURE ADOPTERS IN BRAZIL

Abstract: Understanding the factors that influence the adoption of AP can be decisive to devise strategies that will enable its dissemination by Brazilian agribusiness. This study aimed to evaluate the farm profile from major agricultural regions of Brazil who adopt and use PA technologies. The survey was conducted through applying a questionnaire to 301 land owners and managers. The chi-square test was used to determine differences and check the association between studied factors and adopted production system (crops, conservation and cultural practices) and multiple correspondence analyses were used for the characterization of the profile of PA adopters. The results indicated that the profile of farmers and farm managers PA adopters is young, educated, have higher income, are more likely to use technology and informatics. Farms using PA are large land areas, part of these farms are leased and are generally more sandy textured soils.

Keywords: adoption factors, PA tools, farmers, chi-square, multiple correspondence analyses.

1. Introdução

De acordo com Inamasu et al. (2011), o uso do conjunto de tecnologias da Agricultura de Precisão (AP) na gestão da propriedade, considerando a variabilidade espacial para maximização do retorno econômico e minimização dos riscos de dano ao meio ambiente pode ser decisivo para garantir os aumentos de produtividade e diminuição do risco ambiental que o setor agropecuário está demandando. No entanto, no Brasil ainda são escassos os estudos sobre a adoção das tecnologias de AP e os fatores condicionantes de sua adoção. A análise conduzida por Griffin e Lowenberg-DeBoer (2005) sugeriu que a adoção da AP no Brasil estava ocorrendo de forma lenta e desigual. Entre os fatores que contribuíam para este atraso na adoção da tecnologia estavam os preços relativamente baixos da terra, baixo custo da mão-de-obra, pouco uso de informática nas propriedades rurais e o custo elevado dos equipamentos importados de alta tecnologia. Os outros estudos sobre a adoção da AP no Brasil são de Silva et al. (2011), para o setor sucro-alcooleiro do Estado de São Paulo, Borghi et al. (2011) que estudou a adoção para o Estado do TO e de Anselmi (2012) para o Rio Grande do Sul. Tey e Brindal (2012) revisaram vários artigos sobre a adoção da AP e levantaram 34 fatores ligados a esta tomada de decisão. Estes fatores podem ser agrupados em socioeconômicos, agroambientais, institucionais, informativos, percepção do produtor, comportamentais e tecnológicos. A análise de correspondência múltipla (ACM) é uma técnica de estatística exploratória utilizada para verificar associações entre variáveis qualitativas ou contínuas categorizadas. As posições das categorias de cada

variável podem ser interpretadas como associações, no plano multidimensional da representação gráfica (BENZÉCRI, 1992; BARIONI, 1995; GREENACRE, 2007). O entendimento dos fatores que condicionam a adoção da AP pode ser decisivo para traçar estratégias que possibilitem sua disseminação pelos setores do agronegócio brasileiro. Dessa forma este estudo teve como objetivo avaliar a adoção e uso das tecnologias de AP por produtores das principais regiões agrícolas brasileira.

2. Material e Métodos

Elaborou-se um questionário, que abordava inicialmente questões gerais, para caracterização do entrevistado (idade, gênero, grau de instrução, renda), da propriedade (localização, área, propriedade da terra, arrendamento, textura do solo, relevo), e o sistema de produção adotado (culturas e práticas conservacionistas e culturais). Em seguida eram apresentadas questões sobre uso de tecnologias (computador, celular, acesso à internet). O questionário foi aplicado, entre 10/setembro e 13/novembro/2012 durante os Seminários sobre Agricultura de Precisão, promovidos pelo Serviço Nacional de Aprendizagem Rural – SENAR e realizados nas localidades: Balsas, MA; Bom Jesus, PI; Maracaju, MS; Campo Verde, MT; Luís Eduardo Magalhães, BA; Cascavel, PR; Não me Toque, RS, Patos de Minas, MG e Rio Verde, GO. Os participantes dos seminários eram produtores, técnicos da extensão, consultores, funcionários de empreendimento agropecuários, professores e alunos. A partir das respostas coletadas selecionou-se 301 questionários para análise preenchidos exclusivamente por produtores e administradores de propriedades. As respostas foram tabuladas e sua avaliação permitiu traçar o perfil dos produtores que tem utilizado a AP nas principais regiões agrícolas do Brasil.

A análise estatística foi realizada em duas etapas, sendo que na primeira comparou-se os grupos de resposta por meio do teste Qui-quadrado considerando um nível de significância de 5%. O teste foi aplicado para verificar a associação entre a utilização de sistema convencional e de AP com variáveis relacionadas às características socioeconômicas (sexo, idade, grau de instrução e instrução), uso de tecnologias de informática e caracterização da propriedade (área, terra própria ou arrendada, textura, relevo, uso de terraço, curva de nível, plantio direto e rotação de culturas). Na segunda etapa, buscou-se explorar as relações conjuntas entre os fatores por meio da análise de correspondência múltipla (ACM). Na ACM consideraram-se aquelas variáveis associadas à variável SISTEMA (sistema de produção adotado) que obtiveram probabilidade de significância menor que 0,20 indicadas previamente pelo teste de Qui-quadrado. As análises estatísticas foram realizadas pelos softwares STATISTICA versão 7.0 (Statsoft, 2004) e Statistical Analysis System (SAS, 2010).

3. Resultados e Discussão

O levantamento indicou (Tabelas 1, 2 e 3) diferenças relevantes entre os proprietários e as propriedades que utilizam o sistema convencional e as que utilizam a AP. A idade e grau de instrução são motivadores para o uso das novas tecnologias, e algumas diferenças foram observadas na caracterização dos proprietários e administrados que adotam o sistema de cultivo convencional e os que adotam a AP (Tabela 1). A idade média dos entrevistados que utilizam o sistema convencional foi de 39,3 anos, enquanto dos que adotam a AP foi de 35,5 anos. A distribuição das frequências relativas (%) também confirmou esta afirmação com predomínio de adotantes de AP com idade abaixo de 35 anos. Com relação ao gênero, mais de 80% dos entrevistados eram homens. O grau de instrução dos entrevistados indicou que mais de 43% possuíam curso superior (Tabela 1), porém houve algumas diferenças considerando o uso da AP, com a tendência de elevação do grau de instrução, uma vez que houve maior porcentagem de entrevistados com cursos de pós-graduação que utilizam a AP quando comparados aos produtores que utilizam o cultivo convencional. E também uma tendência de diminuição da percentual de entrevistados com 1º e 2º graus que adotam a AP. Os resultados indicaram maior renda no grupo de proprietários e administradores que utilizam a AP. A maioria da renda dos entrevistados que adotam AP estava entre 5 a 10 salários mínimos ou acima de 10 salários, enquanto que no sistema convencional de cultivo houve maior porcentagem no número de entrevistados com renda abaixo de 5 salários e entre 5 a 10 salários mínimos. A Figura 2A ilustra muito bem estas relações, sendo que as pessoas mais jovens (até 35 anos), com alto nível de conhecimento (Superior e PG) e renda acima de 10 salários mínimos são mais propensos para a adoção de AP, quando comparados aos usuários do sistema convencional. Isto está evidente no no mapa da Figura 2 (A) formado pelas dimensões DIM1 e DIM2.

Tabela 1. Caracterização dos proprietários das propriedades que adotam o sistema convencional e AP no Brasil.

Sistema	N	Idade (anos)				Gênero		Instrução				Renda (salário mínimo)		
		<25	25-35	35-45	>45	Fem	Masc	1ario	2ario	Sup	PG	< 5	5 a 10	> 10
		%												
Convencional	134	17,2	21,6	23,1	38,1	17,9	77,6	11,9	32,1	42,4	10,5	35,1	29,9	23,9
AP	151	22,5	31,1	18,5	27,8	9,3	84,1	9,9	24,5	43,1	19,9	31,8	17,2	40,4
Teste Qui-quadrado (p=prob)			0,093			0,085			0,190			0,011		

Tabela 2. Caracterização do acesso às tecnologias nas propriedades que adotam o sistema convencional e AP no Brasil.

O tamanho das propriedades refletiu o tipo de uso e a região (Tabela 3), sendo que tendem a serem maiores as propriedades nas quais a AP está sendo utilizada. Os adotantes de AP também possuem mais terras arreadas e tendem a cultivar solos de textura arenosa. Com relação ao relevo não existem diferenças entre os sistemas de cultivo (Tabela 3). Estes resultados confirmam as observações de Griffin e Lowenberg-DeBoer (2005) de que as maiores escalas de produção tendem a favorecer a adoção de tecnologias de AP. O uso de plantio direto e da rotação de culturas apresenta uma tendência de serem mais utilizados nas propriedades que utilizam a AP, indicando a maior adequação tecnológica destas propriedades às condições de cultivo.

Sistema	N	Área (ha)				Terras próprias			Textura do solo			Relevo			Plantio direto	Rotação culturas	Terraço	Curva de nível
		<200	200-500	500-1000	>1000		Are	Med	Arg	Plana	S.ond	Ond	Decl					
Convencional	120	49,2	24,2	12,5	14,2	47	11,7	42,5	45,8	25,0	54,2	16,7	4,2	71,7	35,8	15,8	32,5	
AP	136	26,5	18,4	16,2	39,0	78	19,9	36,8	43,4	25,0	56,6	15,4	2,9	89,0	49,3	10,3	29,4	
Teste	-	0,0001				0,0037	0,194	0,94						0,0004	0,030	0,187	0,594	
Qui-quadrado (p=prob)																		

siagro-2014.indb 75



-



USO DE FERRAMENTAS DE AGRICULTURA DE PRECISÃO PARA CONTROLE DE PLANTAS DANINHAS E ESTIMATIVAS DO CUSTO DE PRODUÇÃO DE CANA-DE-AÇÚCAR

A.A. Verruma^{1,2}, P.R.P. Martinelli², L.M. Rabello³, R.Y. Inamasu³, A.C.C. Bernardi⁴

- (1) Grupo Colorado/John Deere, Marginal Sul Rodovia SP 330, km 313, 14079-000, Ribeirão Preto, SP, alberto.verruma@colorado.com.br
(2) Instituto Taquaritinguense de Ensino Superior, ITES, Praça Dr. Horácio Ramalho, 159, CEP: 15.900-000, Taquaritinga, SP, prpmatini@yahoo.com.br
(3) Embrapa Instrumentação, Rua XV de Novembro, 1452, 13560-970, São Carlos, SP, ladislau.rabello@embrapa.br, ricardo.inamasu@embrapa.br
(4) Embrapa Pecuária Sudeste, Rodovia Washington Luiz, km 234, 13560-970, São Carlos, SP, alberto.bernardi@embrapa.br

Resumo: O uso de ferramentas da Agricultura de Precisão (AP) para a aplicação de herbicidas a taxa variável pode contribuir para o uso dos produtos apenas nas áreas mais afetadas, reduzindo os impactos ambientais e também reduzindo o custo de produção. O objetivo deste trabalho foi avaliar a condutividade elétrica aparente do solo e índices de vegetação para estabelecer taxas variáveis de herbicida para o controle de plantas daninhas e estimar o custo de produção da cultura de cana-de-açúcar. O estudo foi realizado em um talhão de 11 ha plantado com a variedade RB855453 de cana-de-açúcar e apresentava grande infestação de grama-seda. Foram realizadas medidas da condutividade elétrica do solo e do NDVI. Com base nos mapas gerados estimou-se a área para aplicação de herbicidas de pré- e pós-plantio. Com base nos resultados obtidos na área em estudo pode-se concluir que a CEa indicou que a área em estudo poderia ser dividida em 2 áreas com texturas do solo distintas. O NDVI indicou os locais no talhão que havia infestação de grama-seda e que esta área representava 18% da área total. A simulação indicou que o uso da AP pode auxiliar na redução dos custos de produção de cana-de-açúcar em 0,86% na fase de preparo de solo e plantio, 10,6% na fase de cana-planta e 14,1% na fase de cana-soca.

Palavras-chave: *Saccharum officinarum*, Veris, Crop Circle, NDVI, *Cynodon dactylon*, grama-seda.

USE OF PRECISION AGRICULTURE TOOLS TO WEED CONTROL AND ESTIMATES OF SUGARCANE COST OF PRODUCTION

Abstract: The use of Precision Agriculture (PA) tools for variable rate herbicide application may contribute to spot herbicide spreading at most weed occurrence areas, reducing environmental impact and costs. The objective of this research was to evaluate apparent electrical conductivity of soil and vegetation indices to establish variable rates of herbicide for weed control and estimate the sugar cane cost of production. The study was conducted in a field of 11 ha planted with sugarcane-RB855453 variety which had a large infestation of bermudagrass. Measurements of soil electrical conductivity and NDVI were performed. The results showed that the ECa maps indicated that the study area could be divided into 2 areas with different soil textures. The NDVI indicated the bermudagrass occurrence areas, and this area represented 18% of the total. The simulation indicated that the use of the PA can assist in reducing the sugarcane costs of production by 0.86 % at the stage of soil preparation and planting, 10.6% at the stage of cane-plant and 14.1 % at the stage of sugarcane ratoon.

Keywords: *Saccharum officinarum*, Veris, Crop Circle, NDVI, *Cynodon dactylon*, bermudagrass.

1. Introdução

De acordo com Arevalo & Bertoncini (1999) a competição das invasoras com a cultura da cana-de-açúcar ocasiona perdas no rendimento, pois há competição por água, luz e nutrientes, e porque também podem hospedar pragas (insetos e nematoides) e agentes fitopatogênicos (bactérias, fungos ou vírus). Entre as principais plantas invasoras do canavial está a grama-seda, que pode causar até 45% de perda na produtividade (CERRIZUELA, CHAILA e LIZARRAGA, 1985).

O uso de herbicidas é a tecnologia mais difundida para o controle das plantas invasoras. No caso da grama-seda, Arevalo (2002) recomenda o preparo do solo no período seco e utilização de herbicida pré-emergente (SINERGE 500 CE). Além disso, outras medidas que podem ser adotadas para controlar a grama-seda são a limpeza de máquinas e implementos, uso de cultivares de brotação e fechamento rápido, plantio em fevereiro-março.

No entanto, as plantas de grama-seda que escaparam dos tratamentos pré-emergentes podem ser controladas com herbicidas pós-emergentes (VELPAR + GAMIT). Na aplicação em pós-emergência o uso da Agricultura de Precisão pode ser muito interessante, pois possibilita o uso dos produtos apenas nas áreas mais afetadas, reduzindo os impactos ambientais e também reduzindo o custo de produção. Para Mortensen et al. (1995), o uso de herbicidas a taxa variável já foi demonstrado como uma tecnologia viável e de sucesso em vários sistemas de produção agrícola.

O trabalho teve com objetivo avaliar condutividade elétrica aparente do solo e índices de vegetação para estabelecer taxas variáveis de herbicida para o controle de plantas daninhas na cultura de cana-de-açúcar.

2. Material e Métodos

A área de estudo utilizada foi um talhão de 11,15 ha localizado na Fazenda Cruzeiro Campo (Código: 36004, Zona: 57 e Talhão: 11) nas coordenadas geográficas: WGS W 48 17 20.961 - S 21 23 48.681 (Figura 1A). A área foi plantada em 24/02/2007 com a variedade RB855453 de cana-de-açúcar (*Saccharum officinarum*), e atualmente está no 6º. corte. O solo é um Latossolo Vermelho Escuro argiloso (45% de argila). A área apresentava grande infestação de grama-seda (*Cynodon dactylon* (L.) Pers.).

A condutividade elétrica (CE) do solo foi medida com o equipamento Veris modelo 3100 da Veris Technologies, Salina, KS, EUA. Para obter as coordenadas geográficas de cada medida foi utilizado um GPS Garmin (Garmin GPSmap 60CSx, Garmin Int. Corp., Olathe, KS, EUA).

A partir da refletância das plantas, o sensor, associado a um coletor de dados e a um programa, calcula, automaticamente, o índice de vegetação da diferença normalizada (NDVI).

Os dados de CE e NDVI foram espacializados pelo método do inverso do quadrado da distância, e os mapas de contorno foram gerados com o software Arc Gis 9.2 (Figura 1B e C). O custo de produção da cultura da cana-de-açúcar foi calculado com base nas planilhas do Pecege (2012) e Faeg (2012). A partir dos resultados obtidos com o mapeamento de CE e NDVI foram realizadas simulações do custo de produção considerando um sistema tradicional de cultivo e um sistema utilizando a Agricultura de Precisão.

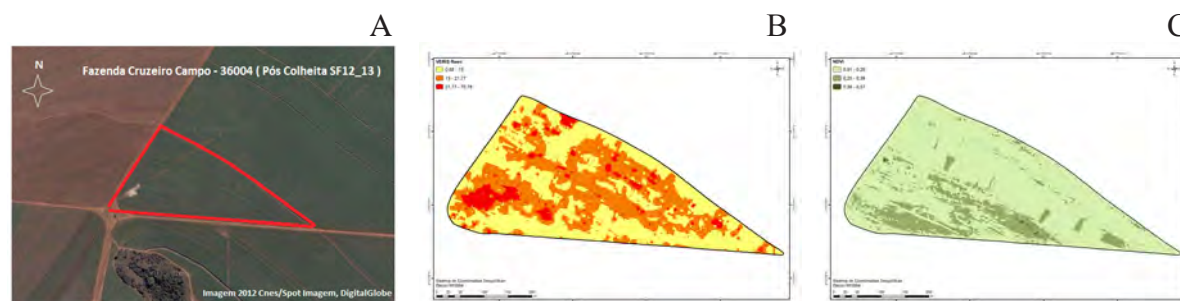


Figura 1. Localização da área de estudo (A), mapas de condutividade elétrica do solo (B) (obtido com o Veris) e do NDVI (C) (obtido com o Cropcircle® ACS-430).

3. Resultados e Discussão

O mapa de CE do talhão 11 da Fazenda Cruzeiro Campo (FIGURA 1B) apresenta uma região de menor CE, representada pela área mais clara, provavelmente indicando zonas de solo tendendo à textura média. Já as áreas mais escuras do mapa, indicam provavelmente áreas com textura mais pesada (argilosa). Esta informação pode ser útil no momento de estabelecer, por exemplo, estratégias de manejo de herbicidas, uma vez que a recomendação pode ser diferente para um solo de textura mais pesada para outro de textura mais leve. Os resultados da condutividade elétrica do solo indicam a distribuição de valores, basicamente em 2 áreas distintas: até 22 mS/cm² e acima de 22 mS/cm², respectivamente com 50,4 e 49,6% da área total. (FIGURA 1B).

O índice de diferença de vegetação normalizado (NDVI) está relacionado à quantidade de biomassa e também ao teor e conteúdo de pigmentos vegetais. Dessa forma é um ótimo indicativo da presença de plantas daninhas, em especial a grama-seda. A partir do mapa com a espacialização das leituras do NDVI (FIGURA 1C), foi possível se calcular a área de cada uma das classes. Assim, a maior classe (com leitura entre 0,01 e 0,2) tem uma extensão de 9,1 ha e representa a área livre de grama-seda. Já as outras 2 classes (entre 0,2 e 0,39 e 0,39 e 0,57) com extensão de 2 ha, equivalente a 18,3% de todo talhão está infestada com a planta-daninha.

A partir das informações obtidas com a CEa e do NDVI foi possível realizar uma simulação do custo de produção da cultura, comparando a tecnologia convencional, tratando o talhão de forma homogênea, e a tecnologia de AP, aplicando os herbicidas apenas onde havia mato e variando a dose em função do tipo de solo. Para a simulação, considerou-se que a informação da CEa que indicou que a área em estudo poderia ser dividida em 2 áreas com texturas do solo distintas. E também, a informação do NDVI que indicou os locais no talhão que havia infestação de grama-seda e que esta área representava 18% da área total. Com estas informações, e com base nas planilhas de custo do Pecege (2012) e Faeg (2012) foram realizadas as simulações do custo de produção que estão na Tabela 1.

Tabela 1. Estimativas de custo de produção de cana-de-açúcar em talhão de 11,15 ha nos sistemas convencional e de AP.

	Convencional			AP		
	Plantio	Cana planta	Cana-soca	Plantio	Cana planta	Cana-soca
	R\$					
1. Plantio						
Insumos	30242,15	-	-	29967,65	-	-
Máquinas	20353,21	-	-	20258,05	-	-
Mão-de-obra	11938,86	-	-	11726,13	-	-
Subtotal 1	62534,22	-	-	61951,82	-	-
2. Cana planta e soca						
Insumos	-	3702,92	5339,18	-	1734,25	2017,90
Máquinas	-	914,30	3679,50	-	914,30	3679,50
Mão-de-obra	-	1869,86	1055,49	-	2592,38	1985,00
Subtotal 2	-	6487,08	10074,17	-	5240,93	7682,4
3. Colheita	-	31222,50	23632,50	-	31222,50	23632,50
Subtotal 3	-	31222,50	23632,50	-	31222,50	23632,50
Total (1+2+3)	62534,22	37709,58	33706,67	-	36463,43	31314,90

Nas operações de plantio, considerou-se que haveria redução no uso de herbicida, e consequentemente de uso de máquinas e mão-de-obra, já que a área a ser controlada seria reduzida de 11,15 ha para apenas 2 ha. Assim, o custo do preparo de solo e plantio deste talhão seria reduzido de R\$ 62.534, para R\$ 61.953, representando 0,81% do total. As maiores reduções do custo de produção seriam observadas nas operações da cana-planta e também da cana-soca. Como em função da CEa foi possível dividir a área em 2 regiões distintas de solo de textura mais pesada (50,4%) e outra de solo mais leve (49,6%), haveria redução nas doses de herbicidas, uma vez que as doses recomendadas são menores em solos mais leves. Neste caso, a redução se daria somente pela redução das quantidades aplicadas de herbicidas, sendo que o custo de máquinas e mão de obra permaneceria inalterado.

Com isso, o custo da cana planta seria reduzido de R\$ 37.710 para R\$ 33.707 com o uso da AP, ou seja, 10,6%. O custo das operações de cana-soca seria reduzido em 14,6%, ou seja, de R\$ 36.463 para R\$ 31.315. A utilização de tecnologia de Agricultura de precisão pode auxiliar na redução dos custos de produção de cana-de-açúcar em 0,86% na fase de preparo de solo e plantio, 10,6 na fase de cana-planta e 14,1% na fase de cana-soca.

Considerando-se que são realizadas 5 socas na região em estudo, haveria uma economia considerável de recursos durante o ciclo da cultura. Porém, é necessário destacar que estas reduções ocorreram em função das características da área em estudo. Não é possível generalizar esta informação para todas as regiões com cultivo de cana-de-açúcar, pois há várias diferenças de solo e de clima para cada região.

4. Conclusões

Com base nos resultados obtidos na área em estudo pode-se concluir que a CEa indicou que a área em estudo poderia ser dividida em 2 áreas com texturas do solo distintas. O NDVI indicou os locais no talhão que havia infestação de grama-seda e que esta área representava 18% da área total. A simulação indicou que o uso da AP pode auxiliar na redução dos custos de produção de cana-de-açúcar em 0,86% na fase de preparo de solo e plantio, 10,6% na fase de cana-planta e 14,1% na fase de cana-soca.

Referências

- AREVALO, R.A. Contra as invasoras. Revista Cultivar Grandes Culturas, v.37, p.32-35, 2002.
- AREVALO, R.A.; BERTONCINI, E. I. Manejo químico de plantas daninhas nos resíduos de colheita de cana crua. Stab: Açúcar, Alcool Subprodutos, v. 17, n. 4, p. 36-38, 1999.
- CERRIZUELA, E.A.; CHAILA, S.; LIZARRAGA, F. Varietal response to competition of cynodon-dactylon (L.). Pers. In: Sugarcane. Revista Agronomica del Noroeste Argentino, v.22, p.49-62, 1985.
- FAEG. Estimativa de custo de produção da cultura da cana-de-açúcar - custos operacionais - alta tecnologia (não irrigada). 2012. Disponível em: http://www.sistemafaeg.com.br/faeg/repositorio/download/Custo_de_Producao/Cana-de-Acucar////Custos_Cana_AP_dez12.pdf. Acessado em: 31/maio/2013.
- MORTENSEN, D.A.; JOHNSON, G.A.; WYSE, D.Y.; MARTIN, A.R. Managing spatially variable weed populations. In: ROBERT, P.C. et al. (Eds.). Proceedings of the 2nd International Conference on Site Specific Management for Agricultural Systems. p. 397-415. Minneapolis, MN. Madison, WI: American Society for Agronomy. 1995.
- PECEGE. Custos de produção de cana-de-açúcar, açúcar e etanol no Brasil: Fechamento da safra 2011/2012. Piracicaba: Universidade de São Paulo, Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz", Programa de Edu-

cação Continuada em Economia e Gestão de Empresas/Departamento de Economia, Administração e Sociologia. 2012. 50 p. Disponível em: <http://www.canaldoprodutor.com.br/sites/default/files/Relatorio%20Safr%202011%2012%20Brasil%20e2.pdf>. Consultado em: 04/jun/2013



VARIABILIDADE ESPACIAL DE PARÂMETROS FÍSICOS DO SOLO EM ÁREA DE PIVÔ E CORRELAÇÕES COM A PRODUTIVIDADE DO MILHO PARA SILAGEM

C.M.P. Vaz¹, R. Y. Inamasu¹, K.E.L. Santos², G.M. Bettiol², A.L. Andrade¹, A.C.C. Bernardi²

(1) Embrapa Instrumentação, Rua Quinze de Novembro, 1452, 13560-970, São Carlos, SP, carlos.vaz@embrapa.br, ricardo.inamasu@embrapa.br, anesia.lima21@hotmail.com

(2) Embrapa Pecuária Sudeste, Rodovia Washington Luiz, Km 234, 13560-970 São Carlos, SP, alberto.bernardi@embrapa.br, giovana.bettiol@embrapa.br

Resumo: O conhecimento da variabilidade espacial das propriedades do solo é útil para subsidiar estratégias de tomada de decisão no manejo das culturas. O objetivo deste trabalho foi caracterizar a variabilidade espacial dos parâmetros físicos do solo em área cultivada com milho para silagem (18 ha), com amostragem em grade regular de 40 pontos georreferenciados. Foram determinados os parâmetros argila, silte, areia, umidade (θ), densidade do solo (D_s) e das partículas (D_p), resistência do solo à penetração (RP), condutividade elétrica (CE) e água disponível (AD) entre -1500 e -5 kPa. Esses parâmetros foram correlacionados com a produtividade do milho (média de três safras) e a análise da correlação linear indicou influência significativa do teor de silte ($r=0,57$) e da D_p ($r=0,53$) na produtividade, devido à influência direta desses parâmetros no armazenamento da água no solo. Isso foi comprovado pelos dados de AD obtidos pelo modelo de pedotransferência de Arya e Paris, com os dados de granulometria e D_s . A maioria das variáveis apresentou forte dependência espacial possibilitando a obtenção de mapas por krigagem. Utilizando-se os dados preditos pelos semivariogramas obteve-se correlações aumentadas entre a produtividade e AD ($r=0,81$), silte ($r=0,68$) e D_p ($r=0,65$).

Palavras-chave: geoestatística, parâmetros físicos do solo, milho, krigagem

SPATIAL VARIABILITY OF SOIL PHYSICAL PARAMETERS IN CENTRAL-PIVOT AND CORRELATIONS WITH CORN YIELD

Abstract: Characterizing the spatial variability of soil properties can be very useful in decision-making crop management strategies. The objective of this study was to characterize the spatial variability of soil physical parameters in a corn production system for ensilage (18 ha), performed in a regular grid of 40 georeferenced points. Clay, silt, sand, water content (θ), bulk density (D_s), particle density (D_p), penetration resistance (PR), electrical conductivity (EC), and water holding capacity (SWC) between -1500 kPa and -5 kPa were determined. These parameters were correlated with the average production of 3 years. Results showed a significant influence of the silt fraction ($r=0.57$) and the D_p ($r=0.53$) in the corn yield, due to the direct influence of these parameters in the SWC. This was confirmed by data estimated using the pedotransfer model of Arya and Paris with the measured particle size distribution and D_s data. Most of the measured parameters presented strong spatial dependence allowing obtaining maps by kriging. Using predict data by the semivariogram improved the correlations between SWC ($r=0.81$), silt (0.68) and D_p ($r=0.65$).

Keywords: geostatistics, soil physical parameters, corn, kriging.

1. Introdução

O potencial produtivo das culturas é determinado pelos fatores edafo-climáticos e também pela espécie e/ou cultivar. O solo pode influenciar o crescimento vegetal pelo fornecimento de água, nutrientes e oxigênio. Por isso, entre os fatores necessários para se alcançar altas produtividades estão os atributos físicos do solo. Para isso, os solos deverão apresentar resistência favorável ao crescimento radicular e também à movimentação de água e gases. De acordo com Cambardella e Karlen (1999), as propriedades do solo podem variar espacialmente dentro de um mesmo talhão até em escala regional, em função de fatores intrínsecos, como a formação do solo, e extrínsecos, como as práticas de manejo, adubação e rotação de culturas. Estas variações das propriedades do solo devem ser monitoradas para se compreender os efeitos do uso da terra e dos sistemas de gestão dos solos. Sob o ponto de vista agrônomo, os principais indicadores físicos de qualidade do solo são a textura, estrutura, resistência à penetração, enraizamento e armazenamento de água.

O objetivo deste trabalho foi de se avaliar a influência da variabilidade espacial dos parâmetros físicos do solo no rendimento do milho cultivado para silagem em área com irrigação por pivô central, por meio da corre-

lação direta entre os parâmetros físicos medidos e os dados de rendimento do milho, bem como dos seus valores estimados por análise geoestatística e krigagem.

2. Material e Métodos

O estudo foi conduzido na Embrapa Pecuária Sudeste, em São Carlos, em um Latossolo Vermelho Amarelo distrófico textura média (CALDERANO et al., 1998). As amostragens foram realizadas em grade regular de 40 pontos georreferenciados (Figura 1). Foram avaliados os parâmetros densidade (D_s) e umidade do solo (θ) pelo método do anel volumétrico, resistência do solo à penetração (RP) com penetrômetro (Kamaq), teores de argila, silte, areia, densidade das partículas (D_p) pelo analisador granulométrico, e condutividade elétrica no extrato de saturação (CE). A curva de retenção da água foi pelo modelo de Arya e Paris (VAZ et al., 2005). Os modelos de semivariograma foram ajustados pelo método da krigagem utilizando o programa VESPER (MINASNY et al., 2005) e os mapas estimados com o ArcGIS 10.1 (ESRI, 2009). Foram realizados estudos de correlação entre os parâmetros físicos medidos e a produtividade de milho (média de três safras), bem como pelos dados estimados pela geoestatística. Para tanto, após obtenção dos mapas por krigagem, foram amostrados valores nas mesmas localizações em uma grade amostral virtual de 1000 pontos, distribuídos regularmente sobre o conjunto de dados preditos para a área de estudo, conforme sugerido por Perez et al. (2014).

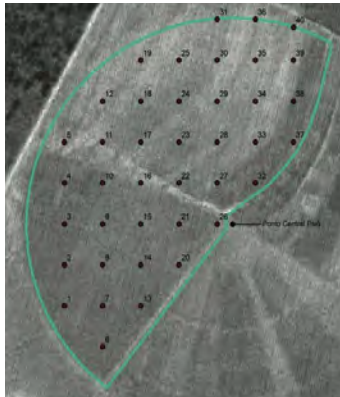


Figura 1. Pontos de amostragem da área de milho para silagem na Embrapa Pecuária Sudeste.

3. Resultados e Discussão

A estatística descritiva para as variáveis analisadas é apresentada na Tabela 1. Valores de assimetria e curtose entre 0 e 3 indicam distribuição normal dos dados, sendo esta determinação importante pois a krigagem apresenta melhores resultados quando a normalidade dos dados é satisfeita (CARVALHO et al., 2002). Somente as variáveis argila, areia, umidades a -5kPa (θ_{-5kPa}) e -1500kPa ($\theta_{-1500kPa}$), densidade de partículas (D_p) e produtividade média apresentaram coeficientes de variação (CV) baixos (<10%), de acordo com a classificação sugerida por Pimentel-Gomes (1984). As variáveis água disponível (AD) e água do solo (θ) apresentaram CVs médios (entre 10% e 20%) e as demais apresentaram CVs altos.

Tabela 1. Estatística descritiva dos parâmetros físicos do solo e produtividade do milho (3 anos).

variável	média	DP	mínimo	máximo	CV	curtose	assimetria	N
argila (g kg ⁻¹)	379	32	334	487	9	2,8	1,5	40
silte (g kg ⁻¹)	40	11	22	79	29	2,2	0,8	40
areia (g kg ⁻¹)	581	37	461	643	6	3,5	-1,6	40
$\theta_{-1500kPa}$ (cm ³ cm ⁻³)	0,158	0,014	0,127	0,202	9	1,5	0,7	40
θ_{-5kPa} (cm ³ cm ⁻³)	0,201	0,016	0,168	0,248	8	1,3	0,4	40
AD (cm ³ cm ⁻³)	0,043	0,008	0,022	0,069	18	2,4	0,4	40
CE (dS m ⁻¹)	0,61	0,30	0,28	1,95	49	9,9	2,7	40
D_s (g cm ⁻³)	2,70	0,02	2,67	2,75	1	1,4	0,9	40
RP _{0-30cm} (MPa)	5,2	1,9	2,2	10,2	36	0,04	0,8	40
RP _{30-60cm} (MPa)	4,8	1,565	2,463	8,5	33	-0,6	0,5	40
θ (cm ³ cm ⁻³)	0,16	0,03	0,12	0,25	19	1,3	1,1	40
produtividade (ton ha ⁻¹)	13995	1327	11627	16705	9	-0,9	-0,07	40

DP: desvio padrão, CV: coeficiente de variação, N: número de pontos, $\theta_{-1500kPa}$: umidade no potencial de -1500kPa, θ_{-5kPa} : umidade em -5kPa, AD: teor de água disponível, CE: condutividade elétrica, D_p : densidade das partículas, RP: resistência à penetração, θ : umidade do solo

Os coeficientes de ajuste dos modelos de semivariogramas obtidos para todos os parâmetros medidos são apresentados na Tabela 2. O modelo esférico foi o que melhor se ajustou aos variogramas experimentais para os parâmetros AD, $\theta_{-5\text{kPa}}$, $\theta_{-1500\text{kPa}}$, D_p , $RP_{30-60\text{cm}}$, condutividade elétrica, umidade do solo e média da produtividade em 3 anos. No caso da argila, silte, areia e resistência à penetração na camada 0 a 30 cm os melhores ajustes foram obtidos com o modelo exponencial. A dependência espacial apresentada na Tabela 2 foi estabelecida com base nos critérios de Cambardella et al. (1994), que é considerada forte quando o efeito pepita é maior ou igual a 25% do patamar, moderada entre 26 e 75%, e fraca quando acima de 76%. Dessa forma apenas as variáveis AD, $\theta_{-5\text{kPa}}$, $\theta_{-1500\text{kPa}}$ e CE apresentaram dependência moderada, sendo que os demais parâmetros apresentaram forte dependência espacial.

Os mapas obtidos pela krigagem dos dados (Figura 2) mostram que a produtividade do milho apresenta boa similaridade com os mapeamentos de AD, teor de silte, D_p e RP. No geral, os coeficientes de correlação aumentaram a partir do uso do conjunto de dados preditos pelos semivariogramas (Tabela 3). A análise de correlação entre as variáveis mostrou uma forte correlação positiva entre a produtividade e AD ($r = 0,81$), silte ($r = 0,68$) e D_p ($r = 0,65$).

Tabela 2. Modelos utilizados e parâmetros interpolados para os parâmetros físicos do solo e a produtividade do milho (média de três anos).

Variável	C_0	C_1	a	ajuste	dependência	correspondência
argila (g kg ⁻¹)	31,1	1497	161	exp.	2,0	forte
silte (g kg ⁻¹)	9,2	240	291	exp.	3,7	forte
areia (g kg ⁻¹)	40,5	1502	246	exp.	2,6	forte
$\theta_{1500\text{kPa}}$ (cm ³ cm ⁻³)	$4,0 \times 10^{-5}$	$2,1 \times 10^{-4}$	214	esf.	16,0	moderada
$\theta_{5\text{kPa}}$ (cm ³ cm ⁻³)	$4,6 \times 10^{-5}$	$2,5 \times 10^{-4}$	227	esf.	15,4	moderada
AD (cm ³ cm ⁻³)	$3,6 \times 10^{-5}$	$2,4 \times 10^{-5}$	119	esf.	60,0	moderada
CE (dS m ⁻¹)	$5,6 \times 10^{-2}$	$3,8 \times 10^{-2}$	154	esf.	60,0	moderada
D_p (g cm ⁻³)	$1,5 \times 10^{-5}$	$4,8 \times 10^{-4}$	385	esf.	3,0	forte
$RP_{0-30\text{cm}}$ (MPa)	0,46	3,5	304	esf.	11,8	forte
$RP_{30-60\text{cm}}$ (MPa)	1,16	53	10000	exp.	2,2	forte
θ (cm ³ cm ⁻³)	$1,8 \times 10^{-4}$	$1,1 \times 10^{-3}$	184	esf.	14,8	forte
produtividade	$2,1 \times 10^5$	$2,1 \times 10^6$	145	exp.	9,7	forte

C_0 : efeito pepita, C_1 : variância estrutural, a: alcance, dependência: $(100[C_0/(C_0 + C_1)]^{-1})$

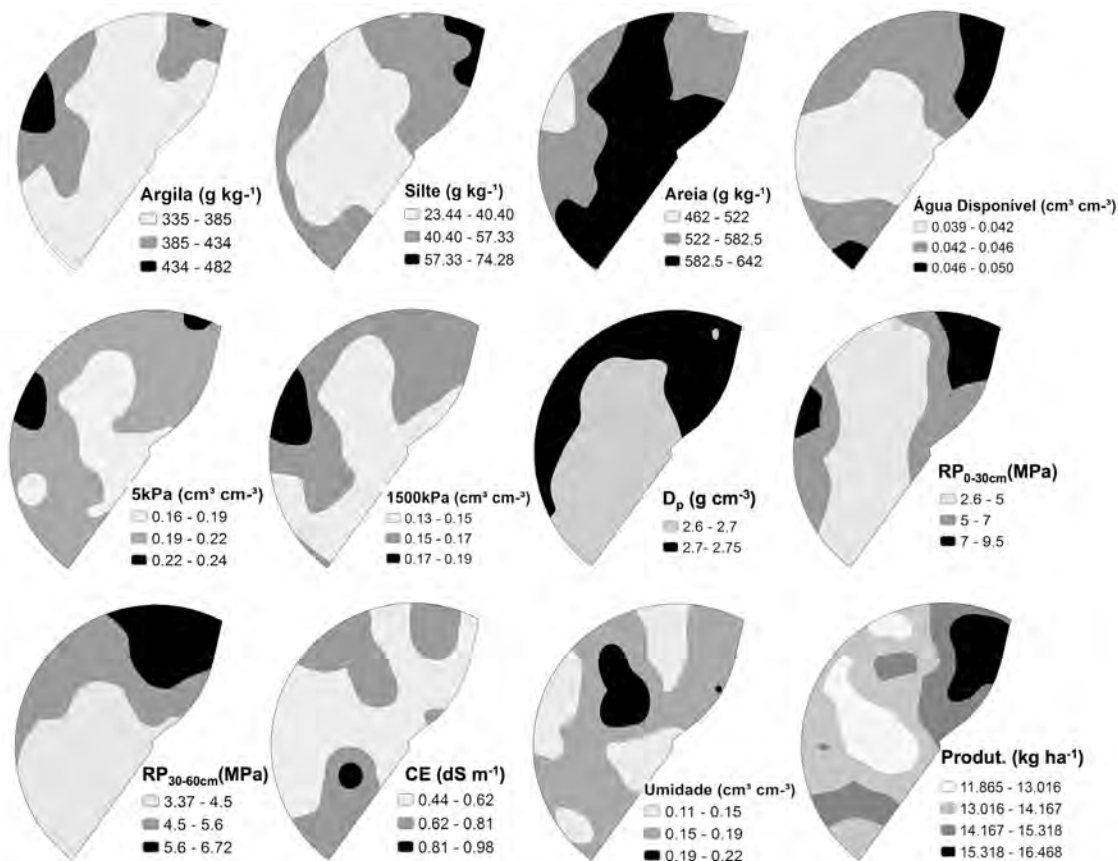


Figura 2. Mapas dos parâmetros argila, silte, areia, água disponível (AD), umidades nos potenciais de -5kPa ($\theta_{5\text{kPa}}$) e -1500kPa ($\theta_{1500\text{kPa}}$), densidade das partículas (D_p), resistência à penetração de 0- 30cm ($RP_{0-30\text{cm}}$)

e 30-60cm (RP_{0-30cm}), condutividade elétrica (CE), umidade do solo (θ) e média da produtividade em 3 anos (produtividade).

Tabela 3. Coeficientes de correlação de Pearson (r) entre a produtividade do milho (média de três anos) e os parâmetros físicos do solo, com os dados observados e preditos pelos semivariogramas.

	argila	silte	areia	$\theta_{1500kPa}$	θ_{5kPa}	AD	CE	D_p	RP_{0-30cm}	RP_{0-60cm}	θ
dados observados											
r	0,03	0,57	0,15	0,11	0,16	0,12	0,01	0,53	0,51	0,40	0,06
dados preditos											
	0,19	0,68	0,22	0,44	0,54	0,81	0,34	0,65	0,55	0,53	0,29

4. Conclusões

Dentre os parâmetros físicos do solo medidos e estimados o teor de silte, densidade das partículas, água disponível e resistência à penetração de 0-30 cm apresentaram as melhores correlações com a produtividade de matéria seca de milho para silagem. A avaliação dos dados interpolados pelo ajuste do modelo do semivariograma melhorou a correlação dos dados quando comparado com os valores obtidos diretamente dos dados medidos.

Agradecimentos

CNPq (304951/2013-7, 375121/2014-5) e Embrapa (01.12.01.0.19.00.04)

Referências

- CALDERANO FILHO, B.; SANTOS, H. G.; FONSECA, O. O. M.; SANTOS, R. D.; PRIMAVESI, O.; PRIMAVESI, A. C. Os solos da fazenda Cachim. Rio de Janeiro: EMBRAPA-CNPS, 1998. 95 p. (EMBRAPA-CNPS. Boletim de Pesquisa, 7).
- CAMBARDELLA, C. A.; KARLEN, D. L. Spatial analysis of soil fertility parameters. *Precision Agriculture*, v.1, p.5-14, 1999.
- CAMBARDELLA, C. A.; MOORMAN, T. B.; NOVAK, J. M.; PARKIN, T. B.; KARLEN, D. L.; TURCO, R. F.; KONOPKA, A. E. Field-scale variability of soil properties in central Iowa soils. *Soil Science Society of America Journal*, v. 58, n. 5, p. 1501-1511, 1994.
- ESRI (Environmental Systems Research Institute) Inc., ArcGIS® 10.1: getting started with ArcGIS. Redlands, ESRI. 2009.
- MINASNY, B.; MCBRATNEY, A.B.; WHELAN, B.M. 2005. VESPER version 1.62. Australian Centre for Precision Agriculture, McMillan Building A05, The University of Sydney, NSW 2006. Disponível em: <http://www.usyd.edu.au/su/agric/acpa>. Consultado em 22 julho 2010.
- PEREZ, N. B.; NEVES, M. C.; SISTI, R. N.; NUNES, C. L. R.; LEITÃO, F. M. L. Condutividade elétrica do solo e produtividade: uso no sistema de integração lavoura-pecuária para determinar zonas de manejo durante o cultivo de soja. In: BERNARDI, A. C. C.; NAIME, J. M.; RESENDE, A. V.; BASSOI, L. H.; INAMASU, R. Y. (Ed.). *Agricultura de precisão: resultados de um novo olhar*. Brasília, DF: Embrapa, 2014. p. 252-259.
- VAZ, C.M.P.; IOSSI, M.F.; NAIME, J.M.; MACEDO, A.; REICHERT, J.M.; REINERT, D.J.; COOPER, M. Validation of the Arya and Paris water retention model for Brazilian soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, v.69, p.577-583, 2005.



DESENVOLVIMENTO DE FERRAMENTA DE EXTRAÇÃO DE ATRIBUTOS PARA GABARITO ELETRÔNICO PARA VALORAÇÃO DE FRUTAS E HORTALIÇAS FRESCAS

C.A.S. Gomes¹, L.A. de C. Jorge²

(1) Instituto de Ciências Matemáticas e de Computação - USP, Avenida Trabalhador São-Carlense, 400 - Centro, 13566-590, São Carlos, SP, cesarsalesgomes@gmail.com

(2) Embrapa Instrumentação, Rua XV de Novembro, nº 1.452, Centro, Caixa Postal 741, CEP: 13560-970, São Carlos, SP, lacjorge@gmail.com

Resumo: A produção de frutas e hortaliças frescas é uma das poucas atividades agrícolas que permite a sobrevivência digna do pequeno agricultor. No entanto, o crescimento do custo de produção, a escassez de mão de obra no campo, as dificuldades logísticas de movimentação da produção ao mercado, tornam a busca pela competitividade cada vez mais difícil pelo produtor, e, ainda, o agricultor não participa da diferenciação de valor no mercado não sendo premiado pelos seus esforços. Foi estudado um método e a criação de uma ferramenta de caracterização de qualidade através da visualização computacional e do processamento de imagens, usando como base os atributos do produto, responsáveis pela diferenciação de seu valor, e assim criar um processo mais justo de valoração de frutas e hortaliças. Foram extraídos inicialmente informações da manga, através dos robustos descritores de cor e textura do padrão MPEG-7, e utilizada a rede neural Multi-Layer Perceptron para os métodos de classificação. Uma base de dados de mais de 100 imagens de mangas foi recolhido pela CEAGESP para esse projeto, assim como avaliações individuais de suas características.

Palavras-chave: descritores, mpeg-7, rede neural

DEVELOPMENT OF EXTRACTION TOOL OF ATTRIBUTES FOR ELETRONIC TEMPLATE VALUATION OF FRESH VEGETABLES AND FRUITS

Abstract: The production of fresh fruits and vegetables is among the few agricultural activities that allow the dignified survival of small farmers. However, the growth of production cost, the shortage of manpower in the field, the logistical difficulties of moving from production to market, make the search for competitiveness increasingly difficult by the producer, and also the farmer does not participate in differentiation of market value, not rewarded for his efforts. A method, and a tool for characterizing quality through computer visualization and image processing has been studied, using as a basis the product attributes, responsible for differentiation of its value, and thus create a fairer assessment process of fruits and vegetables. Initially, we extracted information from mango through the robust color and texture descriptors MPEG-7 standard, and used a neural network Multi-Layer Perceptron for the classification method. A database of over 100 images of mangos was collected by CEAGESP for this project, as well as individual reviews of their characteristics.

Keywords: descriptors, mpeg-7, neural network

1. Introdução

A participação das frutas e hortaliças frescas na alimentação humana cresce com o enriquecimento da população. O consumo per capita de frutas e hortaliças frescas é proporcional à renda per capita do país. A cadeia de valoração das frutas e hortaliças frescas apresenta características muito especiais quando comparada com a de outros alimentos vegetais, destinados para a indústria.

A produção de frutas e hortaliças frescas é uma das poucas atividades agrícolas que permite a sobrevivência digna do pequeno agricultor. No entanto, o crescimento do custo de produção, a escassez de mão de obra no campo, as dificuldades logísticas de movimentação da produção ao mercado, tornam a busca pela competitividade cada vez mais difícil pelo produtor.

A maior competitividade do agricultor e a sua sobrevivência digna exigem que o valor do seu produto receba a diferenciação do valor por qualidade e tamanho e uma ferramenta que garanta transparência à avaliação da qualidade do seu produto.

A coleta de preços diária por parte do CEAGESP ao longo dos últimos 40 anos tem permitido aos técnicos que realizam a pesquisa, uma percepção dos fatores principais que influenciam nos preços. Dentre os mais destacados podem ser citados: formato, cor e textura dos frutos, presença de manchas, cor da polpa, sanidade, uniformidade de frutos na caixa, aspecto geral da amostra, dentre outros.

Cor e textura são o caráter fundamental de imagens individuais, e desempenham um papel importante na percepção visual. Recentemente, diferentes características de cor e textura são combinadas para aplicações na indústria de alimentos (JAIN, A.; HEALEY, G., 1998). Recursos de cores tem sido amplamente aplicados para avaliação da qualidade da maçã, principalmente para a detecção de defeitos. Por exemplo, características de cor de cada pixel obtidas em componentes RGB podem ser utilizados com sucesso para segmentar defeitos em maçãs 'Jonagold' (LEEMANS, V.; DESTAIN, M. F., 2004).

Na maioria das vezes, a arquitetura para o processo de visualização computacional envolve a segmentação do objeto, para assim obtermos a região de interesse, e extração de informações dessa área através de métodos de classificação (SENG, W.; MIRISAEE, S., 2009). Em (BORBA, G. B.; GAMBA, H. R., 2013), pedaços extraídos de imagens de frutas e representados pelos descritores de cor e textura do padrão visual MPEG-7 são utilizados para a classificação automática das mesmas, e assim automatizar o processo de reconhecimento nos caixas de supermercados.

Baseamos nosso estudo nas técnicas apresentadas para a criação de uma ferramenta que consiga automatizar o processo de extração dessas características que influenciam na precificação dos frutos, e assim criar um método justo de formação dos preços que, hoje, são definidos de forma subjetiva, sem controle ou padronização alguma.

Neste artigo, é feito um estudo sobre dezenas de imagens de mangas, baseando-se nas notas de suas diversas características. O processo de retirada de imagens e suas avaliações foram todas feitas pelo CEAGESP. Um processo de segmentação manual então é feito, para retirar o máximo de informação necessária da imagem, e, em cima dessa região, utilizamos os descritores visuais do padrão MPEG-7 e a rede neural multi-layer perceptron (MLP) para métodos de classificação (BORBA, G. B.; GAMBA, H. R., 2013).

2. Materiais e Métodos

2.1. Banco de dados

A base de dados utilizada no procedimento, fornecida pela CEAGESP, consiste de 100 fotos retiradas da manga. A partir dessas imagens, uma tabela de avaliações foi feita baseando-se em um gabarito de acordo com a qualidade da manga através de suas características, como coloração da casca, dano mecânico, mancha de látex, presença de cal e defeito de casca.

2.2. Processo de aquisição

Segundo BORBA, G. B.; GAMBA, H. R.(2013), para uma menor dependência no processo de segmentação, é apresentado um método de detecção que consiste em localizar o pixel mais brilhante da imagem, e cortar uma janela de 192 por 192 em torno dele. Este tamanho foi cuidadosamente selecionado para ser o maior suficiente para que fosse possível retirar o máximo de informação em uma escala pequena da imagem que fosse rápido para computar.

Neste projeto, para evitar o alto custo computacional de segmentação, selecionamos a região de interesse manualmente, e assim obtermos a região de interesse máxima possível, como na imagem a seguir:

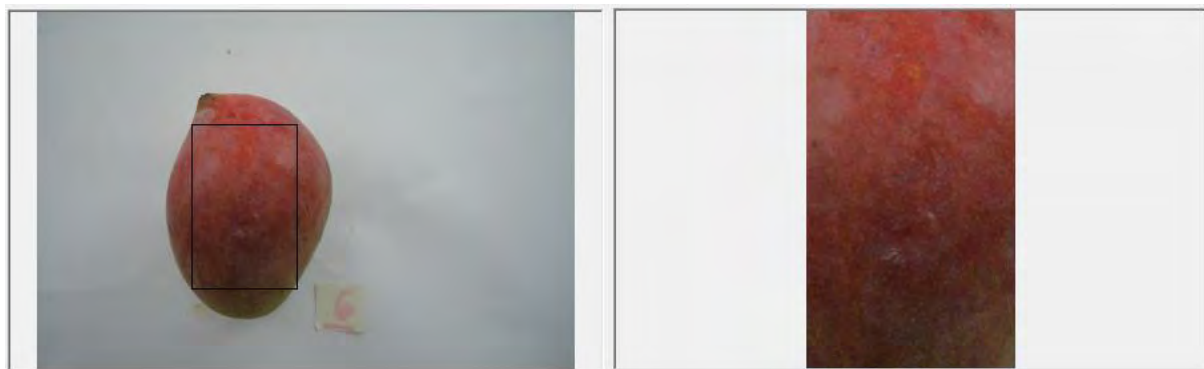


Figura 1. À esquerda, imagem original; à direita, região de interesse da imagem.

2.3. Extração de características

Para o processo de extração de características, foram utilizados os robustos descritores de cor e textura MPEG-7, um padrão de representação audiovisual, que segundo MANJUNATH, B. S.; SALEMBIER, P.; SIKORA, T.(2002), seu principal objetivo é fornecer descrições padronizadas de imagens que ajudam os usuários ou aplicativos a identificar, categorizar ou filtrar imagens.

Descritores de imagens são definidos como vetores de características extraídas representando um conjunto de propriedades de uma determinada imagem. Cinco descritores, sendo três de cor e dois de textura são encontrados nesse padrão, sendo eles:

Scalable Color Descriptor: derivado de um histograma de cor definido no espaço de cor Hue-Saturation-Value (HSV).

Color Structure Descriptor: também baseado em um histograma de cor, mas com o objetivo de identificar as distribuições de cor usando uma pequena janela estruturada.

Color Layout Descriptor: capta a disposição especial das cores em uma grade sobreposta numa região da imagem.

Homogeneous Texture Descriptor: fornece uma representação quantitativa utilizando 62 números, que consistem na energia média e o desvio de energia a partir de um conjunto de frequência de canais.

Edge Histogram Descriptor: captura a distribuição espacial das bordas de uma imagem.

Os algoritmos dos descritores foram baseados na ISO/IEC 15938-3:2000. Esta ISO, feita pela Organização Internacional para Padronização, reconhece o MPEG-7 como um padrão de reconhecimento visual, e nela estão contidos os pseudo-códigos de cada descritor (CIEPLINSKI, L.; KIM, M.; OHM, J.; PICKERING, M.; YAMADA, A., 2000).

2.4. Método de classificação

Para conseguirmos classificar os descritores extraídos em classes de nosso interesse, o uso de uma rede neural é necessária. Para este projeto, foi utilizada a rede Multilayer Perceptron (MLP), que se baseia na arquitetura da imagem apresentada a seguir:

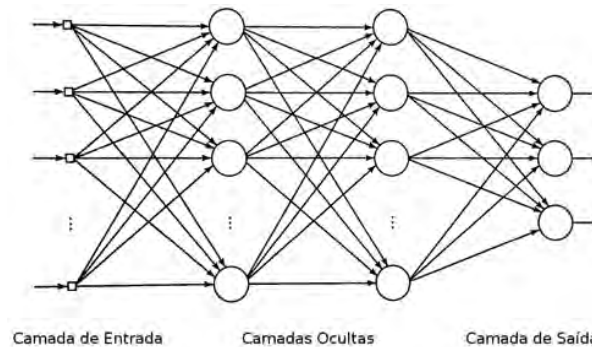


Figura 2. Imagem representativa ilustrando uma rede neural de múltiplas camadas.

Para o treinamento dessa rede, foi utilizado o algoritmo Backpropagation, uma rede que opera em uma sequência de dois passos. Primeiro, um padrão é apresentado à camada de entrada da rede (para esse projeto, esse padrão são os vetores de números inteiros extraídos das imagens através dos descritores apresentados). A atividade resultante flui através da rede, camada por camada, até que a resposta seja produzida pela camada de saída. No segundo passo, a saída obtida é comparada à saída desejada para esse padrão particular (a saída desejada do projeto são as notas de uma respectiva característica dada pela CEAGESP, como por exemplo, uma nota 8 para presença de manchas na imagem). Se esta não estiver correta, o erro é calculado. O erro é propagado a partir da camada de saída até a camada de entrada, e os pesos das conexões das unidades das camadas internas vão sendo modificadas conforme o erro é retropropagado (HAYKIN, S., 2001).

Depois que a rede foi treinada e o erro esteja em um nível satisfatório, ela serve como uma ferramenta para classificação de novos dados, ou seja, para gerar automaticamente uma nova nota para uma característica de uma manga. Assim, novas entradas são apresentadas à camada de entrada, são processadas nas camadas intermediárias e os resultados são apresentados na camada de saída, como no treinamento, mas sem a retropropagação do erro.

3. Resultados e Discussão

Apresentados os conceitos, uma rede neural foi gerada e treinada para cada característica da manga. Mais de 100 descritores da região de interesse das imagens geradas pela CEAGESP serviram como entrada para o treinamento da rede neural, e uma outra porção de imagens, não utilizadas no treinamento, foram usadas para verificar a eficiência da rede.

Por se tratar da característica que mais influência na precificação da manga, e também ser a mais fácil para testes por ter bastante destaque na imagem, a característica de coloração da manga obteve mais foco. Novos treinamentos ainda estão sendo feitos para balancear corretamente as variáveis para essa rede neural e obter um padrão estável, mas, feito os primeiros treinamentos da rede, as comparações das notas originais com as notas geradas pela rede são satisfatórios, sendo muitas vezes idênticas, e, quando não iguais, não fogem do padrão.

Novas redes serão feitas para as outras características, mas por serem menos predominantes nas imagens da manga, como danos e presença de cal, será mais difícil para os descritores identificá-los, necessitando assim de um treinamento mais eficiente da rede neural.

4. Conclusões

O método apresentado nesse projeto para a automatização da avaliação dos frutos pela extração dos seus atributos baseou-se essencialmente no uso dos descritores visuais MPEG-7, juntamente com técnicas de aprendizagem supervisionadas.

Devido aos bons resultados apresentados dos descritores, novos testes continuarão sendo realizados em cima das outras características dos frutos, e assim verificar se é possível, através dessa técnica, a detecção e precificação das mesmas.

Como a ideia principal do projeto é realizar a precificação da manga em tempo real, através de tablets e smartphones, o processo de aquisição manual da região de interesse utilizado não é interessante, sendo que seu uso foi feito para verificar a eficiência dos descritores utilizados. Um novo método para aquisição da região de interesse da fruta será feita em trabalhos futuros, para assim automatizar esse processo e dispensar este trabalho manual do operador do software.

Referências

- BORBA, G. B.; GAMBA, H. R.; KOSLOWSKI, M. A.; FÁVERO, G. S. Fruits Classification Using MPEG-7 Descriptors From Image Patches, Proceedings of IX Workshop de Visão Computacional (WVC 2013).
- CIEPLINSKI, L.; KIM, M.; OHM, J.; PICKERING, M.; YAMADA, A. Information Technology – Multimedia Content Description Interface – Part 3: Visual, ISO/IEC on, 2000.
- HAYKIN, S. Redes Neurais: Princípios e Prática Bookman Companhia on, 2001.
- JAIN, A.; HEALEY, G. “A multiscale representation including opponent color features for texture recognition”, IEEE Transactions on Image Processing vol.7, No.1, pp. 124-128, 1998.
- LEEMANS, V.; DESTAIN, M. F. “A real-time grading method of apple based on features extracted from defects” Journal of Food Engineering, vol.61, pp.83-89, 2004.
- MANJUNATH, B. S.; SALEMBIER, P.; SIKORA, T. Introduction to MPEG-7: Multimedia Content Description Interface, Wiley on, 2002.
- ROCHA, A.; HAUAGGE, D.; WAINER J.; GOLDENSTEIN, S. “Automatic fruit and vegetable classification from images,” in Elsevier Computer and Electronics in Agriculture (COMPAG), v. 70, issue 1, pp. 96-104, 2010.
- SENG, W.; MIRISAE, S. “A new method for fruits recognition system,” Electrical Engineering and Informatics, 2009. ICEEI '09. International Conference on, vol.01, no., pp.130,134, 5-7 Aug. 2009.



ANÁLISE DA ACURÁCIA GEOMÉTRICA DE IMAGENS OBTIDAS COM VANT PARA EMPREGO EM OPERAÇÕES DE AGRICULTURA DE PRECISÃO

P.H.A. Silva¹, A.A. Fonzar¹, J.G. Correa¹, L.B. Lucio¹

(1) Geo Agri Tecnologia Agrícola, Av. Dr. Celso Charuri, 6391, 14098-510, Ribeirão Preto, SP, paulo.amorim@geoagri.com.br, andre.fonzar@geoagri.com.br, jhonathan.correa@geoagri.com.br, lucas.lucio@geoagri.com.br

Resumo: O uso de informações geoespaciais, e ascensão dos veículos aéreos não tripulados (VANT) no mercado brasileiro, tem mostrado uma valiosa fonte de geração de informações para a AP. Entre os requisitos necessários para utilização desta informação destaca-se, no caso dos VANTs, a resolução temporal dos dados para uma quantificação mais detalhada da produção agrícola além de permitir o levantamento das informações em uma curta janela de tempo. Outro requisito que se deve destacar é a geração de informações com alta acurácia posicional, que permitirá a compatibilidade dos dados levantados com equipamentos de AP guiados por sistemas GNSS de alta precisão, por exemplo, os pilotos automáticos, que estão em operação à anos no mercado agrícola brasileiro. Sendo assim, este trabalho apresenta um estudo da acurácia geométrica dos ortomosaicos produzidos a partir de imagens adquiridas por VANT, bem como o emprego destas imagens no levantamento de informações relevantes para a AP. É apresentada uma análise da qualidade geométrica das linhas mapeadas de cana-de-açúcar, extraídas do ortomosaico gerado a partir de imagens de VANT. Os resultados obtidos indicam que este método de mapeamento poderia ser utilizado com qualidade suficiente para outras operações, como a colheita.

Palavras-chave: sensoriamento remoto, piloto automático.

GEOMETRIC ANALYSIS OF UAV IMAGES FOR USE IN PRECISION AGRICULTURE

Abstract: The use of geospatial information, and the rise of unmanned aerial vehicles (UAV) in the Brazilian market, has shown a valuable source of information for the application of PA. Among the necessary requirements for the use of this information in the case of UAVs, the temporal resolution of the data is required for a more detailed quantification of agricultural production and to allow the acquisition of information in a short time window. Another requirement that must be highlighted is the generation of information with high positional accuracy, which allows compatibility of data collected with PA equipment guided by high precision GNSS systems, eg autopilots, which are in operation for years on the Brazilian agriculture. Therefore, this work presents a study of the geometric accuracy of mosaics produced from UAV images, as well as the use of images on relevant information survey to AP. An analysis of the geometric quality of the mapped sugarcane rows is presented, extracted from ortomosaico generated from UAV images. The results indicate that this method of mapping could be used sufficiently for other operations, such as harvesting.

Keywords: Remote sensing, autopilot.

1. Introdução

Atualmente existe uma demanda crescente do mercado buscando soluções utilizando-se veículos aéreos não tripulados (VANT) com o objetivo de analisar a cobertura do solo, devido à facilidade de operação e aquisição de imagens sob demanda, sem a necessidade de uso de plataformas orbitais ou aeronaves tripuladas.

Segundo Furtado et al. (2009) os VANTs se tornaram uma realidade, e estão sendo buscadas aplicações principalmente nas áreas como a agricultura, na busca de mapeamento de irregularidades no plantio, controle de doenças e pragas, pulverização adequada e que formem uma base de dados que permita maximizar o resultado de uma colheita, incluindo o uso destas informações em equipamentos de piloto.

A tecnologia de piloto automático com correção de alta acurácia possibilita melhorar o gerenciamento das operações mecanizadas em diversas culturas, pois executa um planejamento operacional com desempenho muito superiores às atuações humanas, além de auxiliar os sistemas de interface embarcados a registrar os dados operacionais com informações exatas de posicionamento.

Em cana-de-açúcar, novos conceitos surgiram e antigos conceitos foram revisados com a consolidação do uso de piloto automático. O controle de tráfego agrícola utilizando sistemas equipados com piloto automático surgiu como uma alternativa, para minimizar os efeitos adversos da mecanização agrícola, como a compactação do solo e o pisoteio de soqueiras, separando as zonas de tráfego das plantas, concentrando a passagem de pneus em linhas pré-determinadas. (Laguê et al., 2003; Trein et al., 2005).

Operações mecanizadas como plantio e colheita, também seriam beneficiadas. Molin et al. (2008) citado por Oliveira (2009), avaliou a acurácia da tecnologia e concluiu que o paralelismo na abertura de sulcos para plantio de cana-de-açúcar, tanto em retas como em curvas, é maior utilizando o piloto automático.

Na colheita, o benefício do paralelismo e a acurácia na passada, reduziriam as perdas na colheita e permitiriam maior eficiência na operação em período noturno. No entanto, para o uso dos sistemas com pilotos automáticos na colheita, é necessário que as linhas de plantio a serem inseridas na colhedora sejam mapeadas com alta precisão. Isto pode ocorrer durante o plantio, com o uso de sistemas GNSS de alta precisão do próprio sistema de piloto automático instalado no implemento, ou posteriormente através de outros métodos como o uso de tratores equipados com GNSS percorrendo as linhas de plantio. No entanto, além de oneroso este método é pouco produtivo.

Uma futura demanda do mapeamento com precisão das linhas de cana será o mapeamento das falhas de brotação para o replantio de mudas pré-brotadas. O avanço tecnológico possibilitará o replantio automático destas mudas nas falhas pré-mapeadas.

Este trabalho objetivou avaliar a acurácia horizontal da vetorização de linhas de plantio em cana-de-açúcar, utilizando um ortomosaico produzido com imagens de VANT, bem como, a viabilidade da utilização dessas linhas vetorizadas para operações de colheita ou replantio nessa cultura.

2. Materiais e Métodos

Para realizar um estudo da qualidade geométrica das imagens obtidas com VANT, foi utilizado o VANT do modelo eBee (SenseFly, Cheseaux-Lausanne, Suíça). O sistema utilizado (Figura 1) possui envergadura de 96 cm; peso de 670 g; câmera de 16 megapixels RGB; autonomia de 45 minutos; velocidade de cruzeiro entre 40 e 65 km/h, resistência a ventos de até 45 km/h; e área máxima de cobertura de aproximadamente 10 km² (SenseFly 2013).



Figura 1. VANT eBee - SenseFly.

A área teste compreende uma área de aproximadamente 80ha, localizada no município de Ribeirão Preto -SP, coberta com cana planta com idade de aproximadamente 90 dias.

O VANT eBee, é equipado com um sistema inercial e possui um GPS interno autônomo (navegação) que coleta a posição das fotos com acurácia posicional de aproximada de 4m, usada como um parâmetro de orientação exterior aproximado das fotografias. No caso da geração de ortomosaicos com alta acurácia geométrica é necessário a coleta de pontos de apoio (Figura 2). Para este trabalho foram coletados 6 pontos de apoio pré-sinalizados e 123 pontos de cheque coletados com RTK R6 da Trimble, com acurácia melhor que 0,03m, e para a geração do ortomosaico foi utilizado o software Postflight Terra 3D – Powered by Pix4D. As imagens foram adquiridas com GSD de 0,05m e sobreposição longitudinal de 75% e lateral de 70%.

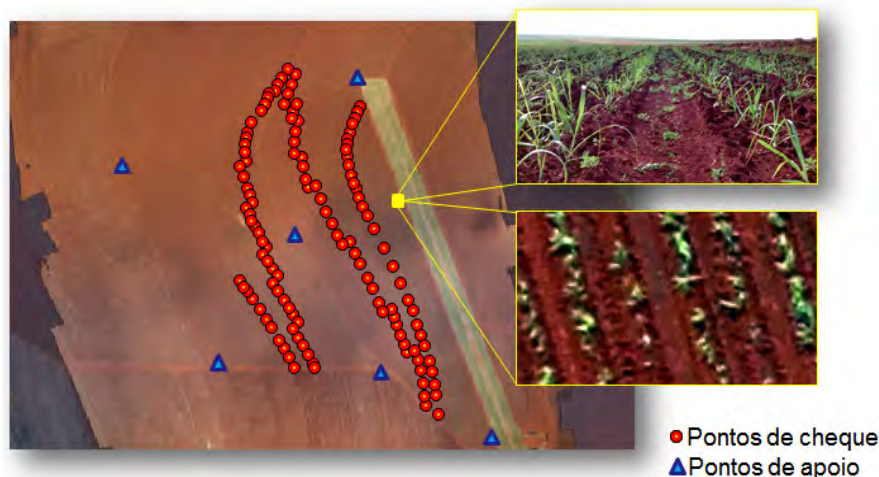


Figura 2. Ortomosaico, pontos de apoio e cheque da área de teste.

Após a produção do ortomosaico, utilizando o software QuantumGIS (Open Source Geospatial Foundation), foi realizada uma classificação na imagem para identificar pixels indicativos da presença de cana. Esse procedimento resultou em um arquivo raster binário, indicando a presença ou a ausência das plantas de cana. Em uma etapa seguinte, os pixels indicando a presença de cana foram isolados e vetorizados, dando origem a polígonos de cana. Por fim, foram vetorizadas linhas sobre o mosaico, pontuando cada vértice do seguimento sobre o centro de massa dos polígonos cana.

Para determinar a acurácia horizontal das linhas de plantio, obtidas através da vetorização do ortomosaico, foram medidas as distâncias de cada um dos pontos de verificação à linha de plantio vetorizada.

3. Resultados e Discussão

A Tabela 1 mostra um resumo dos resultados obtidos, na determinação do erro de deslocamento na determinação das linhas de cana.

Tabela 1. Quantidade de pontos analisados, Erro máximo, Erro médio e Desvio Padrão.

Qtd. de pontos analisados	123pts
Erro máximo	0,11m
Erro médio	0,02m
Desvio Padrão	0,03m

Considerando as dimensões de uma colhedora comercial comum para cana-de-açúcar, com rodado tipo esteira, onde a largura de bitola (Lb) é de 1830 mm e a largura da esteira (Le) é de 457 mm podemos calcular a largura total (L) da colhedora de acordo com a equação 1. Essa largura será considerada nos cálculos a fim de evitar o pisoteamento na cultura, e pode ser descrita como a distância horizontal entre os centros dos rodados.

$$L = Lb + Le = 2287\text{mm} \quad (1)$$

Considerando o espaçamento de plantio utilizado (E) de 1,5 m e a profundidade do sulco de plantio, determinante para a largura média das touceiras nas linhas de plantio (Lt) de 0,4 m, é possível calcular o vão livre (V) entre a esteira da colhedora e a soqueira de acordo com a eq. 2.

$$V = \frac{E \times 2 - L - Lt}{2} \cong 0,15\text{m} \quad (2)$$

A Figura 3 representa as dimensões da colhedora consideradas, bem como a distribuição dos erros obtidos.

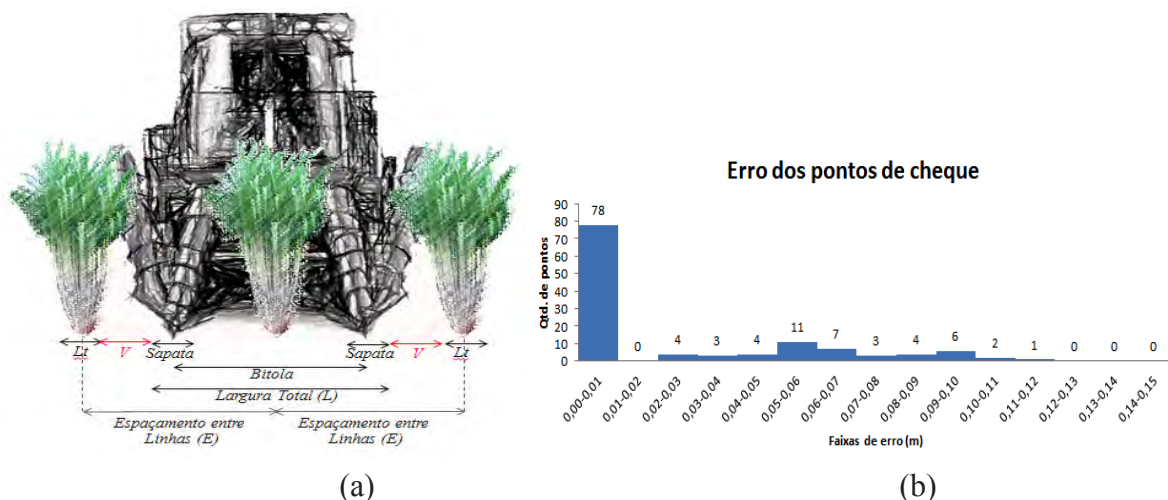


Figura 3. Dimensões da colhedora e a touceira (a) e distribuição dos erros obtidos (b).

Sendo assim, observa-se que 100% dos pontos de cheque coletados apresentaram deslocamentos menores que o vão livre calculado.

4. Conclusões

Da análise dos dados apresentados, pôde-se concluir que o ortomosaico gerado a partir de imagens adquiridas por VANT, e apoiadas com GPS de alta precisão, permitiriam o mapeamento de linhas de cana com qualidade geométrica satisfatória para a realização da operação de colheita com piloto automático.

Além disso, estes resultados mostram a possibilidade de detecção de falhas de plantio com precisão para dar suporte no futuro ao replantio de mudas pré-brotadas.

Agradecimentos

Agradecemos à Geo Agri pelo investimento e por toda infraestrutura cedida para a execução deste trabalho.

Referências

- LAGUË, C.; AGNEW, J.; KHELIFI, M. Theoretical evaluation on the feasibility of controlled traffic farming (CTF) using wide span implement carriers (WSIC) for Canadian agriculture. In: ANUAL MEETING OF THE CSAE/SCGR, 2003, Montréal Proceedings. Montréal: CSAE/SCGR, 2003. (CSAE. Paper, 03-233).
- Furtado, V. H. et al. "Aspectos de Segurança na Integração de Veículos Aéreos Não Tripulados (Vant) No Espaço Aéreo Brasileiro". Simpósio de Transporte Aéreo, 2008, Rio de Janeiro. Anais do VII SITRAER. Rio de Janeiro: E-Papers, 2008. v. 1 e 2. p. 92-99.
- MOLIN, J.P.; SALVI, J.V.; POHV, F.P.; MACHADO, T.M.; MENEGATTI, L.A. Avaliação do paralelismo, alinhamento e espaçamento entre fileiras de cana-de-açúcar em plantio mecanizado realizado com piloto automático. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE AGRICULTURA DE PRECISÃO, 2008, Piracicaba: ESALQ – USP 2008.
- OLIVEIRA, T.C.A. Estudos sobre desempenho de sistemas de piloto automático em tratores. 2009. 68 p. Tese (Mestrado em Máquinas Agrícolas). Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz. Piracicaba, 2009.
- TREIN, C.R.; LEVIEN, R.; SOUZA, L.F.C. Tráfego controlado: pneus e compactação. Cultivar Máquinas, v.41, p.22-25, 2005.
- SENSEFLY LTD. eBee User Manual: eBee and eBee NIR, 6th Revision edn, Switzerland, 2013.



ANÁLISE COMPORTAMENTAL DE BOVINOS COM BASE EM TRAJETÓRIAS SEMÂNTICAS APLICADA À PECUÁRIA DE PRECISÃO

M.T.P. de Oliveira¹, H.K.S. Rubinsztejn¹

(1) Universidade Federal do Mato Grosso do Sul, Cidade Universitária, 79090-900, Campo Grande, MS,
tolentinomarcel@gmail.com, hanaksr@gmail.com.

Resumo: O objetivo desta pesquisa foi a construção de um sistema computacional capaz de analisar e identificar padrões comportamentais e informações relevantes das trajetórias dos animais durante o pastejo. Para isso, foram utilizadas metodologias de trajetórias semânticas. Os resultados visam auxiliar aos pecuaristas e pesquisadores na tomada de decisões.

Palavras-chave: pecuária de precisão, monitoramento bovino, trajetórias semânticas.

BEHAVIORAL ANALYSIS OF CATTLE BASED ON SEMANTIC TRAJECTORIES APPLIED TO LIVE-STOCK PRECISION

Abstract: The goal of this research was to build a computational system able to identify behavioral patterns and relevant information through the paths of animals during grazing. With this purpose, methodologies for semantic trajectories were used. The results will help researchers and farmers in decision making.

Keywords: precision livestock, cattle monitoring, semantic trajectories.

1. Introdução

Nos últimos anos, a exploração da bovinocultura de corte vem sofrendo profundas interferências em todos os segmentos que compõem a cadeia de produção da carne bovina. A mudança de comportamento do consumidor, que passou a exigir produtos de maior qualidade, a intensificação na produção de suínos e aves, que se tornaram mais competitivos e a abertura do Brasil ao mercado externo, são alguns precursores de tal mudança (VILELA et al. 2012).

De acordo com Rocco e Filho (2012), a necessidade de se produzir de forma eficiente e competitiva exige da pecuária de corte o estabelecimento de um novo conceito, focado na produção de carne de qualidade. Para atingir o nível de exigência do mercado consumidor, é necessário que o pecuarista possua um conhecimento apurado sobre cada animal de sua propriedade. Entretanto, levando em conta a quantidade de animais, conhecer o dia-a-dia de cada um, sem qualquer auxílio de ferramentas de monitoramento remoto, é uma tarefa quase impossível para o produtor. Em vista disso, a Pecuária de Precisão surge como uma forma de suprir essa necessidade.

A pecuária de precisão diz respeito a inovações tecnológicas que monitoram o animal no seu ambiente, sendo uma forma eficiente de gerenciar os sistemas de produção animal. Consiste, também, na medição de diferentes parâmetros dos animais (como por exemplo, o tempo de permanência de um animal em uma região do pasto), na modelagem desses dados para selecionar a informação desejada e no uso desses modelos em tempo real, visando o monitoramento e controle de animais e rebanhos (CARVALHO et al. 2009).

Uma das possibilidades de monitoramento mais conhecidas é por meio do uso de sensores. Um sensor é um dispositivo que recebe e responde a sinais ou estímulos e pode ser usado para medir grandezas físicas e, caso possua um meio de transmissão, pode transmitir essas informações para outro lugar. O uso de sensores para monitoramento existe há décadas, sendo usados em aplicações de climatologia, biologia, militares e indústria.

Além das ferramentas de monitoramento, é necessário que os dados coletados sejam analisados e interpretados para assim se transformarem em informação relevante aos donos dos animais. Uma alternativa para a análise e interpretação de dados oriundos de monitoramento é o uso do conceito de Trajetórias Semânticas. Uma trajetória semântica consiste em adicionar semântica (significado) a um conjunto de dados espaço-temporais produzidos por ferramentas de monitoramento. Um conjunto de dados brutos (ou seja, sem contexto) pode ser enriquecido com diferentes informações semânticas, de acordo com o contexto da aplicação e com o problema que o usuário pretende resolver (ALVARES et al. 2007).

Portanto, o principal objetivo deste estudo foi utilizar metodologias e tecnologias de manipulação e análise comportamental de dados espaço-temporais de bovinos a fim de extrair desses conjuntos um conhecimento apurado sobre os animais monitorados.

2. Materiais e Métodos

Com a finalidade de atingir o objetivo proposto, um estudo empírico foi realizado em duas etapas: (i) a coleta de dados espaço-temporais (georreferenciados) de bovinos; e (ii) a análise comportamental desse conjunto de dados por meio de técnicas de trajetória semântica.

Para a primeira fase, o cenário utilizado foi um ambiente de pastagem fornecido pela Embrapa - Gado de Corte e pertencente ao Projeto GeoRastro (GEORASTRO, 2012). Durante o período de uma semana, um bovino portando um colar produzido pela OTAG (OTAG, 2006) foi solto ao lado de outros animais no ambiente em questão. O colar possuía um GPS embutido, que dentro de um intervalo de 13 a 15 minutos, gera e armazena o posicionamento global do animal. Este intervalo de tempo foi adotado devido à limitações de bateria, de tal forma que fosse possível coletar uma quantidade significativa de pontos de posicionamento durante o experimento.

Com a finalização da coleta de dados, o segundo passo é a realização da análise comportamental. Por meio das metodologias de trajetória semântica (ALVARES et al. 2007), pode-se verificar o período em que cada animal permaneceu em uma determinada região do ambiente de pastagem utilizando-se o algoritmo IB-SMoT (ALVARES et al. 2007). Também é possível identificar as regiões no ambiente onde os animais mais se concentraram utilizando-se o algoritmo CB-SMoT (PALMA et al. 2008) em conjunto do algoritmo de agrupamento DBSCAN (BERKHIN, 2001); e por fim, identificar áreas do ambiente que foram evitadas pelos animais utilizando o Padrão Avoidance (LOY, 2011).

Essa segunda etapa foi realizada com o uso do Sistema de Análise de Trajetórias Bovinas (SATB), um sistema capaz de interpretar e armazenar dados espaço-temporais, cadastrar áreas de pastagens, bem como seus elementos geoespaciais, prover a aplicação das metodologias de trajetórias semânticas e possibilitar a visualização das trajetórias e dos resultados obtidos pelos algoritmos em um mapa (OLIVEIRA, 2013).

3. Resultados e Discussão

A coleta dos dados durante um espaço de tempo compreendido entre os dias 13/08/13 à 18/08/13. Para um melhor entendimento dos resultados obtidos pela aplicação dos algoritmos, o ambiente de pastagem foi dividido em cinco sub-regiões: Área Norte, Área Central e Área Sul que correspondem à extensão do pasto onde os animais circularam durante a coleta de dados; a Praça de Alimentação, onde ficam localizados o bebedouro e os cochos de sal do ambiente; e o GeoRastro B, região pertencente a área cedida ao Projeto GeoRastro mas que não foi utilizada na coleta de dados. A GeoRastro B está separada das demais por uma cerca que atravessa o ambiente de pastagem. A Figura 1 apresenta o ambiente de pastagem com todas as suas divisões.



Figura 1. Ambiente de Pastagem do Projeto GeoRastro com suas sub-regiões.

Com a aplicação do algoritmo IB-SMoT, verificou-se que o animal inicialmente permaneceu mais tempo na região sul do pasto, região onde se encontra a porteira de entrada para os animais. Com o passar dos dias, verificou-se uma migração do animal para a região norte do ambiente. Foi possível também observar interações do animal com a Praça de Alimentação, região do pasto onde está o bebedouro e um o cocho de sal. A tabela 1 apresenta os resultados obtidos pelo algoritmo.

Tabela 1. Resultados obtidos pelo algoritmo IB-SMoT no conjunto de trajetórias.

	DT	%AN	%AC	%AS	%PdA
13/ago	09:59:25	25%	20%	45%	10%
14/ago	23:15:00	21,30%	11,80%	66,90%	0%
15/ago	23:44:55	70,60%	3,10%	19%	7,30%
16/ago	23:59:55	4,33%	50,02%	22,70%	22,95%
17/ago	23:44:37	51,60%	12,60%	24,20%	11,60%
18/ago	23:29:45	89,40%	0%	10,60%	0%

Legenda:
DT: Duração da Trajetória.
%AN: Porcentagem de tempo na Área Norte.
%AC: Porcentagem de tempo na Área Centro.
%AS: Porcentagem de tempo na Área Sul.
%PdA: Porcentagem de tempo na Praça de Alimentação.

Após descobrir as sub-regiões no pasto onde o animal permaneceu mais tempo, o segundo passo foi a aplicação do CB-SMoT com o DBSCAN no conjunto de dados para descobrir os lugares dentro dessas sub-regiões onde o animal mais se concentrou. Mais do que um complemento ao primeiro experimento, este segundo algoritmo serve como forma de validar os resultados apresentados pelo primeiro. Um fato importante mostrado pelo algoritmo foi a tendência do bovino – durante a sua trajetória – se concentrar em espaços bem específicos do ambiente de pastagem. A Figura 2 apresenta o resultado da aplicação do CB-SMoT, onde é possível observar a tendência do animal em se concentrar no mesmo espaço da Área Sul e da Área Norte.

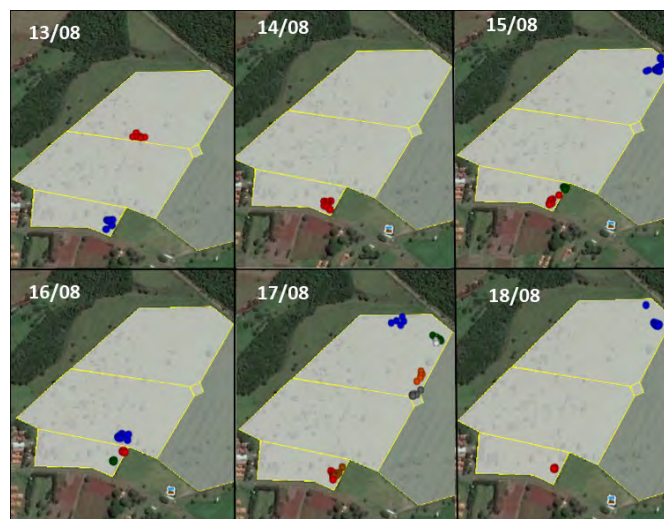


Figura 2. Resultados obtidos pela aplicação do CB-SMoT.

Por fim, a aplicação do Padrão *Avoidance* nas trajetórias obtidas resultou na Figura 3. Esse padrão é utilizado para detectar quais as regiões do ambiente foram evitadas pelos animais. Com exceção de uma área do ambiente que indicou uma baixa taxa de desvios, praticamente 80% do ambiente de pastagem (desconsiderando a área do GeoRastro B que não foi utilizada neste estudo) foi visitado normalmente pelo animal.



Figura 3. Resultados obtidos pela aplicação do Padrão Avoidance.

Entretanto, o resultado do padrão também mostrou que houve uma região localizada próxima da cerca ao oeste do ambiente de pastagem onde o animal sequer visitou. Uma provável explicação para esse comportamento deve-se ao fato de que o ambiente de pastagem se localiza próximo de uma área de laboratórios de pesquisa, onde há movimentação de pessoas e obras de construção constantes. Por conta do barulho causado pela ação humana, os animais tendem a ficar mais afastados dos lugares onde podem escutar essas perturbações sonoras.

4. Conclusões

O conceito de trajetórias semânticas mostrou-se uma interessante opção para o entendimento das ações de bovinos em seu ambiente. Através da análise das trajetórias, foi possível conhecer tanto o dia-a-dia do animal em uma área de pastagem quanto suas preferências dentro daquele ambiente. Entretanto, apesar dessas metodologias apresentarem ferramentas poderosas para extração de informação dos dados, um conhecimento extra do ambiente de pastagem e dos animais monitorados por parte do usuário colabora para a interpretação das informações obtidas pelos algoritmos.

Com o SATB já é possível estudar o comportamento dos animais através de seus deslocamentos espaço-temporais em uma área de pastagem. No futuro, pretende-se adicionar novas variáveis a esse escopo, como por exemplo, o peso do animal, a movimentação de sua cabeça, sua temperatura dentre outras, a fim de realizar inferências com maior precisão, predizendo as ações realizadas pelo animal e entendendo seus motivos.

Agradecimentos

Em especial, agradecemos a Embrapa - Gado de Corte, a Embrapa – Monitoramento em Satélite e aos membros do Projeto GeoRastro pelo suporte e pelo fornecimento de ferramentas e conhecimentos que tornaram esse estudo possível. Também gostaríamos de agradecer a Dra. Vania Bogorny e ao seu núcleo de pesquisa por colaborar com seus conhecimentos a respeito do estudo de objetos móveis.

Referências

- ALVARES, L. O.; BOGORNY, V.; KUIJPERS, B.; VAISMAN, A. A model for enriching trajectories with semantic geographical information. ACM-GIS, New York, NY, USA. ACM Press, p. 162-169, 2007.
- BERKHIN, P. Survey of Clustering Data Mining Techniques. Accrue Software, Inc., 2002.
- CARVALHO, P. C de F; TRINDADE, J. K.; MEZZALIRA, J.C.; POLI, C. H. E. C.; NABIENGER, C.; GENRO, T.C.M.; GONDA, H. L; Do bocado ao pastoreio de precisão: compreendendo a interface planta-animal para explorar a multifuncionalidade das pastagens. Revista Brasileira de Zootecnia, v.38, p.109-122, 2009.
- GEORASTRO. Sistema de geodécisão para rastreabilidade e produção sustentável da bovinocultura de corte, 2012. Disponível em <http://www.cnpm.embrapa.br/projetos/georastro/>. Acesso em: 20 de Agosto de 2014.
- LOY, A. M. Identificando Padrões Comportamentais do Tipo Avoidance em Trajetórias de Objetos Móveis. Dissertação de Mestrado da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2011.
- OLIVEIRA, M. T. P. Análise Comportamental de Bovinos Baseada em Trajetórias Semânticas Aplicada à Pecuária de Precisão. Dissertação de Mestrado da Universidade Federal do Mato Grosso do Sul, 27 de Setembro de 2013.
- OTAG. Operational Management and Geodecisional Prototype to Track and Trace Agricultural Production. Final Activity Report, 2006.
- PALMA, A. T.; ALVARES, L. O.; BOGORNY, V.; KUIJPERS, B. A Clustering-Based Approach for Discovering Interesting Places in Trajectories. Annual Symposium on Applied Computing, ACM SAC'08, Fortaleza, 2008.
- ROCCO, V.; FILHO, K. E. Qualidade da Carne, 2012. Disponível em www.cnpqc.embrapa.br/publicacoes/doc/doc107/029.html. Acesso em: 02 de Setembro de 2014.
- VILELA, F. L.; BRITO, R. A. M.; FILHO, K. E. O Mercado da Carne, 2012, Disponível em www.cnpqc.embrapa.br/publicacoes/doc/doc107/028.html. Acesso em: 20 de Agosto de 2014.



CONDUTIVIDADE ELÉTRICA APARENTE E SUA CORRELAÇÃO COM O CONTEÚDO DE CARBONO ORGÂNICO TOTAL DO SOLO EM UM AGROECOSSISTEMA DE ARROZ IRRIGADO

L.E.C. da Cruz¹, J.M. Filippini¹, C.N. Pillon¹

(1) Embrapa Clima Temperado, BR 392, Km 78, 96010-971, Pelotas, RS, luciaecruz@yahoo.com.br, Jose.filippini@embrapa.br, clenio.pillon@embrapa.br

Resumo: O conhecimento dos níveis de condutividade elétrica do solo, determinada sem limitação de densidade amostral, permite correlação com outros parâmetros do solo onde sua variação espacial e temporal pode ser atribuída às variações de umidade, teor de argila, de sais dissolvidos no solo, matéria orgânica, entre outros. O objetivo do trabalho foi estudar o comportamento da condutividade elétrica aparente e sua correlação com o conteúdo de carbono orgânico do solo em um agroecossistema de Terras Baixas. O trabalho foi desenvolvido na Estação Experimental Terras Baixas da Embrapa Clima Temperado, Capão do Leão, RS. O solo foi amostrado em uma malha regular georreferenciada. As coletas foram realizadas em setembro de 2012, na profundidade 0-0,1 m. A condutividade elétrica aparente foi determinada com um condutivímetro manual com 6 eletrodos em forma de garfo, em 2 profundidades (CE_{rasa} : 0-0,4m e CE_{profunda} : 0-0,8m) e o conteúdo de carbono orgânico total (COT) com um analisador elementar CHN. Os dados foram analisados por meio da estatística clássica e a dependência espacial por meio da geoestatística. A condutividade elétrica aparente apresenta-se como uma importante ferramenta para a identificação de zonas de manejo, pois demonstra uma boa dependência espacial, correlaciona-se significativamente com o conteúdo de carbono orgânico total, e é de rápida e fácil determinação à campo. Contudo, é indispensável o conhecimento do histórico da área e ampliar o estudo do comportamento da condutividade elétrica aparente com outras variáveis de grande importância para o ambiente de Terras Baixas.

Palavras-chave: fertilidade do solo, geoestatística, variabilidade espacial.

APPARENT ELECTRICAL CONDUCTIVITY AND ITS CORRELATION WITH TOTAL SOIL ORGANIC CARBON IN A PADDY FIELD RICE AGROECOSYSTEM

Abstract: The soil electrical conductivity measured without limitation sampling density, allows correlation with other soil parameters where their spatial and temporal variation can be attributed to variations in moisture, clay content, amount of dissolved salts, organic matter, among others. This work aims to study the behavior of the apparent electrical conductivity and its correlation with the content of soil organic carbon in an agroecosystem of lowlands. The study was conducted at the Experimental Station "Terras Baixas" of Embrapa Temperate Climate, in Capão de Leão, RS. The soil was sampled in a regularly georeferenced grid. Sampling was conducted in September 2012, at depth 0-0.10 m. The apparent electrical conductivity was determined with a home-made manual soil conductivity meter (CE_{shallow} : 0-0.4 m, CE_{deep} : 0-0.8 m) and total organic carbon (TOC) by a CHN elemental analyzer. Data were analyzed by classical statistical and spatial dependence by means of geostatistics. The easily determined apparent electrical conductivity allowed establishing management zones, presenting strong spatial dependence and significant correlation with total soil organic carbon content. However, it is essential to know the area history and to expand the study to other soil parameters of importance to the Lowland environment.

Keywords: soil fertility, geostatistics, spatial variability.

1. Introdução

Um dos fatores essenciais à agricultura de precisão é a coleta de informações sobre atributos físico-químicos dos solos, condições da cultura, produtividade, histórico da área e etc., associando a sua localização, as quais podem ser expressas na forma de mapas digitais. Conhecer como a distribuição espacial desses atributos funciona é necessário para o estabelecimento de práticas de manejo adequados, não somente à otimização da produtividade agrícola, mas também para a minimização de danos ambientais.

Segundo Rabello et al. (2011), a condutividade elétrica aparente (CE) tem como meio condutor o próprio solo, podendo ser medida com equipamentos relativamente simples e com grande eficiência operacional. O conhecimento da condutividade elétrica aparente do solo, determinada sem limitação de densidade amostral, permite correlação com outros parâmetros do solo onde sua variação espacial e temporal pode ser atribuída às variações de umidade, teor de argila, de sais dissolvidos no solo, matéria orgânica, entre outros. Esses fatores podem ser empregados para estabelecer zonas de manejo e indicar recomendações de manejo sitio específico do solo.

Pela importância da matéria orgânica no ambiente e sua sensibilidade às alterações impostas pelo manejo, à matéria orgânica constitui-se um dos principais indicadores da qualidade do solo. O conteúdo de carbono orgânico total (COT) é determinado através de métodos baseados na oxidação química e combustão seca. Existe uma grande necessidade de conhecer a variabilidade espacial e temporal dos atributos do solo de modo a permitir um maior entendimento de suas influências na produtividade das culturas. O uso de ferramentas que permitam realizar medidas diretas no solo traz a vantagem de não serem necessárias intervenções laboratoriais, como é o caso da CE aparente, minimizando o número de amostras necessárias para o mapeamento das características do solo.

O trabalho teve o objetivo de estudar o comportamento da condutividade elétrica aparente e sua correlação com o conteúdo de carbono orgânico do solo em um agroecossistema de Terras Baixas.

2. Materiais e Métodos

O trabalho foi desenvolvido na Estação Experimental Terras Baixas da Embrapa Clima Temperado, Capão do Leão, RS, (31°48'461"S - 52°28'11"O), em um Planossolo Háptico (EMBRAPA, 2006). O clima da região, de acordo com a classificação climática de Wilhelm Köppen, é do tipo Cfa (C: clima temperado quente, com temperatura média do mês mais frio entre 3 e 18 °C; f: em nenhum mês a precipitação pluvial é inferior a 60 mm; a: temperatura do mês mais quente é superior a 22 °C).

A área experimental foi cultivada com arroz irrigado no sistema de cultivo convencional e, a partir de 2011, passou para o sistema de cultivo mínimo. O solo foi amostrado nos pontos de cruzamento de uma malha regular georreferenciada (grid), com distância entre pontos de 15m, formando uma malha de 49 pontos. As coletas foram realizadas em setembro de 2012, na profundidade 0–0,1m. Coletaram-se amostras deformadas e com estruturas preservadas. As amostras de solo deformadas foram encaminhadas para determinações das concentrações de carbono orgânico (C), através do Analisador Elementar modelo FlashEA 1112. Amostras com estruturas preservadas foram coletadas com anéis volumétricos para a determinação da densidade do solo conforme a metodologia descrita em Embrapa (1997). O COT foi calculado com base em uma massa equivalente a profundidade de solo, corrigidos pela densidade.

A CE foi medida em cada ponto do grid, por instrumento manual, com tecnologia nacional, que utiliza 6 eletrodos e um receptor de dados em formato de "garfo" (RABELLO et al., 2011), sendo 2 eletrodos de referência, 2 para medida a 0–0,4m (CE_{rasa}) e 2 para medida a 0–0,8m (CE_{profunda}) de profundidade.

O COT, CE_{rasa} e CE_{profunda} foram analisados por meio da estatística clássica, através do programa estatístico SPSS e a dependência espacial por meio da geoestatística. Os dados experimentais foram submetidos ao ajuste de modelos teóricos: esférico, exponencial e gaussiano, utilizando a Versão 7.0 do aplicativo GS+. O ajuste do modelo permite a estimativa dos parâmetros: efeito pepita (C_0), patamar (C_0+C) e alcance (a). A escolha do modelo foi baseada no melhor coeficiente de determinação (R^2) e na menor soma de quadrados do resíduo (SQR). Os parâmetros do modelo do semivariograma ajustado foram submetidos ao processo de validação cruzada e para analisar a precisão da interpolação dos dados por krigagem na construção dos mapas de variabilidade espacial. O recorte da área, foi realizado através do ArcGIS (2008).

3. Resultados e Discussão

O resultado do coeficiente de variação (CV%) (Tabela 1) foi alto para as CE_{rasa} (30,43%) e CE_{profunda} (45,18%), e médio para o COT (15,97Mgha⁻¹), segundo a classificação de Pimentel-Gomes (1984). Os valores de assimetria e curtose ficaram próximos de zero, indicando a normalidade dos dados. Os dados de intervalos demonstram que a condutividade elétrica foi maior em profundidade (CE_{profunda}), enquanto que para Grego et al. (2011), em seus estudos sobre a condutividade elétrica do solo, encontraram maior condutividade elétrica na superfície. A condutividade elétrica do solo é influenciada por muitos fatores, entre os quais está a umidade do solo, a matéria orgânica, teor de argila, minerais, entre outros. A diferença nos resultados da condutividade elétrica do estudo em questão e de Grego et al. (2011), pode ser atribuída as diferenças de condições ambientais, já que o estudo foi realizado em uma área de Terras Baixas, cultivada com arroz irrigado, com dificuldade de drenagem e maior retenção de água.

Os resultados da análise dos parâmetros dos semivariogramas podem ser observados na Tabela 2. Os dados da CE_{rasa} e da CE_{profunda} ajustaram-se ao modelo exponencial, enquanto que os dados do COT ajustaram-se ao modelo gaussiano. Os alcances variaram de 36 a 60m, indicando a distância máxima em que uma variável está correlacionada espacialmente. Os semivariogramas apresentaram grau de dependência espacial de média (25 - 75%) a alto (> 75%) (ZIMBACK, 2001), esse resultado explica a maior parte da variância dos dados.

Os dados dos semivariogramas ajustados, submetidos ao processo de validação cruzada, demonstraram um ótimo ajuste, estes resultados estão apresentados pelo coeficiente de regressão da validação cruzada (Tabela 2), quanto mais próximo ao valor um, melhor é o ajuste.

Tabela 1. Estatística descritiva da condutividade elétrica aparente rasa (CE_{rasa}), profunda (CE_{profunda}) e conteúdo de carbono orgânico total (COT).

Variáveis	Média	Intervalo	DP	Variância	CV(%)	Assimetria	Curtose	R
CE_{rasa}	2.9	1.4-4.9	0.9	0.8	30.4	0.37	-0.5	-
CE_{profunda}	14.8	6.2-37.6	6.7	44.5	45.2	1.35	2.0	-
COT	11.8	7.5-16.0	1.9	3.5	16.0	-0.22	-0.3	-
$CE_{\text{rasa}} \times \text{COT}$	-	-	-	-	-	-	-	0.4**
$CE_{\text{prof.}} \times \text{COT}$	-	-	-	-	-	-	-	0.5*

R^* e **: coeficiente de correlação de Pearson significativo ao nível de 0,05 e 0,01, respectivamente.

CE_{rasa} e CE_{profunda} (mS m^{-1}); COT (Mg ha^{-1}); DP: desvio padrão da média.

Tabela 2. Parâmetros dos modelos dos semivariogramas ajustados para a condutividade elétrica aparente rasa (CE_{rasa}), profunda (CE_{profunda}) e conteúdo de carbono orgânico total (COT).

Variáveis	Modelo	C_0	C_0+C	a	R^2	SQR	Dep. Espec.	r^2
CE_{rasa}	exp	5,65	44,28	36	0,37	139	0,87	0,93
CE_{prof}	exp	0,23	0,78	48	0,55	0,04	0,71	0,78
COT	gaus	1,04	3,72	60	0,83	1,26	0,72	0,88

C_0 : efeito pepita, C_0+C : patamar, a: alcance, R^2 : coeficiente de determinação, SQR: soma de quadrados do resíduo, $(C/(C_0 + C)) \times 100$: dependência espacial, r^2 : coeficiente de regressão da validação cruzada.

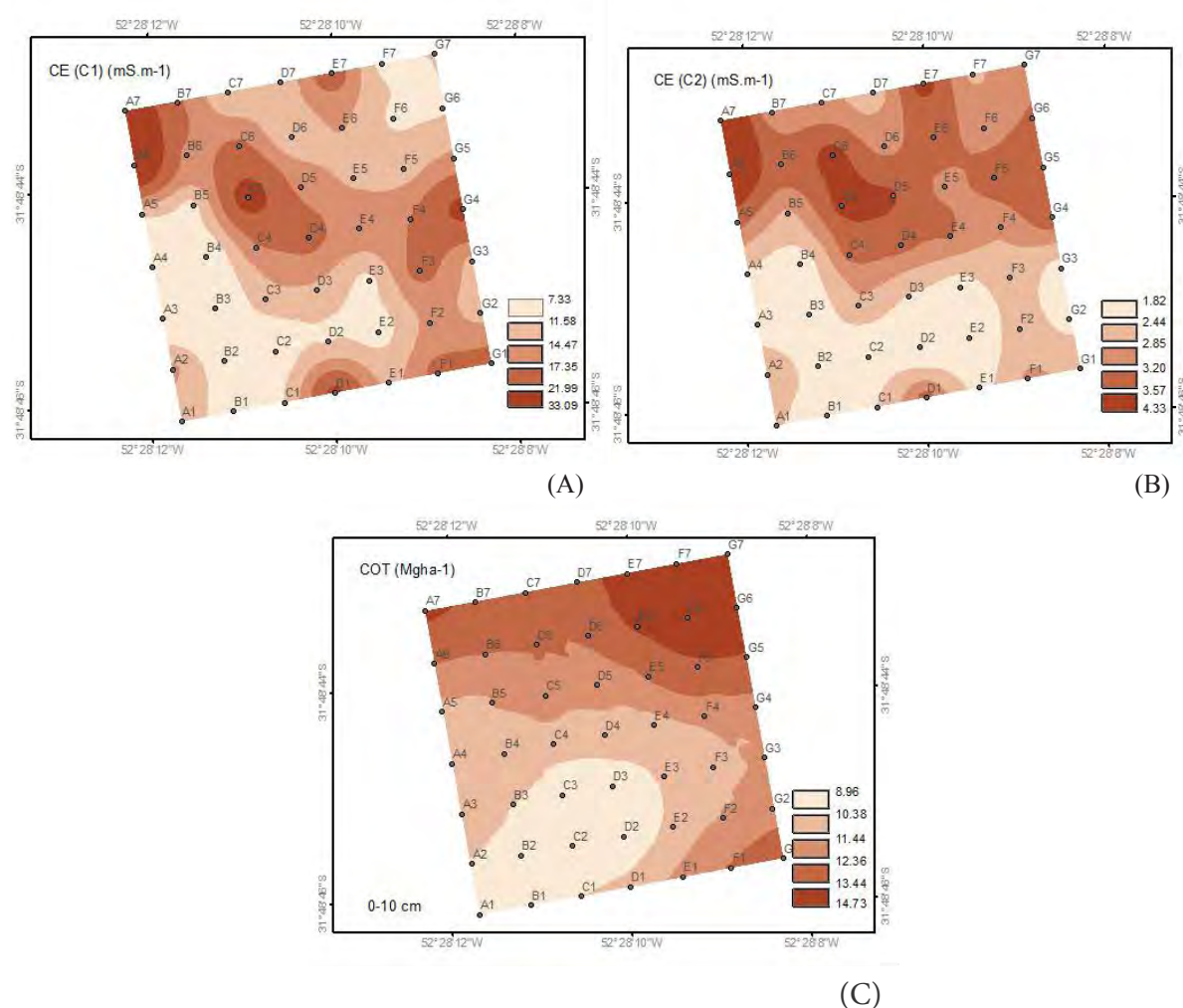


Figura 1. Distribuição espacial - A) condutividade elétrica rasa (CE_{rasa}), B) condutividade elétrica profunda (CE_{profunda}) e C) conteúdo de carbono orgânico total (COT).

O comportamento da distribuição espacial da $CE_{\text{rása}}$, CE_{profunda} e do COT (Figura 1), apresentou um padrão de semelhança com leves mudanças de ordem local, confirmada pela análise do coeficiente de correlação de Pearson (Tabela 1), onde a correlação da condutividade elétrica com o COT foi maior em profundidade do que em superfície, mas ambas foram positivas e significativas. Sudduth et al. (2005) consideraram vários solos no Centro-Norte dos USA com medições de condutividade elétrica, concluíram que houve uma correlação forte e significativa entre a CE, a CTC e o teor de argila. Segundo Salton et al. (2011), a utilização das leituras de condutividade poderão possibilitar a identificação e delimitação de áreas homogêneas do solo (zonas de manejo). Contudo, esta prática não deve ser realizada sem o conhecimento do histórico de manejo da área, pois nos diferentes sistemas de manejo avaliados, apenas em alguns se verificou correlação com atributos isolados do solo.

4. Conclusões

A condutividade elétrica apresentou-se como uma importante ferramenta para a identificação de zonas de manejo, pois demonstrou uma boa dependência espacial, correlacionou-se significativamente com o conteúdo de carbono orgânico total, e é de rápida e fácil determinação à campo. Contudo, é indispensável o conhecimento do histórico da área e ampliar o estudo do comportamento da condutividade elétrica aparente com outras variáveis de grande importância para o ambiente de Terras Baixas.

Agradecimentos

O presente trabalho foi realizado com o apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – CAPES, Brasil, disponibilizando bolsa de Pós-Doutorado ao primeiro autor.

Referências

- EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA - EMBRAPA. Manual de métodos de análise de solo. 2. ed. Rio de Janeiro: Centro Nacional de Pesquisa de Solos, 1997. 212p.
- EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA - EMBRAPA. Sistema Brasileiro de Classificação dos Solos. 2. ed. Rio de Janeiro: Centro Nacional de Pesquisa de Solos, 2006. 306p.
- ESRI, ArcGIS 9.3 – **ArcMap (Software)**. Redlands: ESRI, 2008. 1 DVD.
- GREGO, C. R.; RABELLO, L. M.; BRANCALÃO, S. R.; VIEIRA, S. R.; OLIVIERA, A. Geoestatística aplicada a condutividade elétrica do solo e altitude do solo cultivado com cana-de-açúcar. IN: Agricultura de Precisão: um novo olhar. São Carlos: Embrapa Instrumentação, 2011. P.245-248.
- PIMENTEL-GOMES, F. A estatística moderna na pesquisa agropecuária. Piracicaba: Associação Brasileira para Pesquisa da Potassa e do Fosfato, 1984. 160p.
- RABELLO, L. M.; INAMASU, R. Y.; BERNARDI, A. C. C.; NAIME, J. M.; MOLIN, J. P. Mapeamento da condutividade elétrica do solo – sistema protótipo. IN: Agricultura de Precisão: um novo olhar. São Carlos: Embrapa Instrumentação, 2011. P. 41-45.
- SALTON, J. C.; TOMAZI, M.; COMUNELLO, E.; ZANATTA, J. A.; RABELLO, L. Condutividade elétrica e atributos físicos e químicos de um Latossolo após 15 anos sob sistemas de manejo em Mato Grosso do Sul. IN: Agricultura de Precisão: um novo olhar. São Carlos: Embrapa Instrumentação, 2011. P. 254-260.
- SUDDUTH, K. A.; KITCHEN, N. R.; WIEBOLD, W. J.; BATCHELOR, W. D.; BOLLEROD, G. A.; BULLOCK, D. G.; CLAYE, D. E.; PALMB, H. L.; PIERCE, F. J.; SCHULER, R. T.; THELEN, K. D. Relating apparent electrical conductivity to soil properties across the north-central USA. Computers and Electronics in Agriculture, 46, p.263–283, 2005.
- ZIMBACK, C. R. L. Análise espacial de atributos químicos de solos para fins de mapeamento da fertilidade. 2001. 114 p. Tese de Livre-Docência (Livre-Docência em Levantamento do solo e fotopedologia), FCA/UNESP.



VARIABILIDADE ESPACIAL SOLO AVALIADA PELA CONDUTIVIDADE ELÉTRICA APARENTE E ESPECTROSCOPIA DE FLUORESCÊNCIA DE RAIO-X

A.C.C. Bernardi¹, G.B. Souza¹, G.B. Maranhão¹, K.E.L. Santos², A. Luchiari-Júnior³, L.H. Bassoi⁴,
L.M. Rabello⁵, R.Y. Inamasu⁵, C.M.P. Vaz⁵

- (1) Embrapa Pecuária Sudeste, Rodovia Washington Luiz, km 234, 13560-970, São Carlos, SP, alberto.bernardi@embrapa.br, gilberto.souza@embrapa.br, giovana.bettiol@embrapa.br
(2) Universidade Federal de São Carlos, UFSCar, Rodovia Washington Luís, Km 235, SP 310, São Carlos, SP, karol.eduarda21@gmail.com
(3) Embrapa Informática Agropecuária, Avenida Andre Tosello, 209, 13083-886, Campinas, SP, ariovaldo.luchiari@embrapa.br
(4) Embrapa Semiárido, BR 428 km 152, 56302-970, Petrolina, PE, luis.bassoi@embrapa.br
(5) Embrapa Instrumentação, Rua Quinze de Novembro, 1452, 13560-970, São Carlos, SP, ladislau.rabello@embrapa.br, ricardo.inamasu@embrapa.br, carlos.vaz@embrapa.br

Resumo: O conhecimento da variabilidade espacial das propriedades do solo é útil para subsidiar as decisões sobre o manejo tanto do solo como das culturas. O objetivo deste trabalho foi o mapear a variabilidade espacial dos parâmetros do solo da área experimental do LANAPRE. O estudo foi conduzido em área de 3 ha em São Carlos (SP). Para a caracterização dos teores totais de componentes do solo utilizou-se um espectrômetro portátil de fluorescência de raio-X (XRF). A condutividade elétrica aparente do solo (CEa) foi medida com um protótipo de sensor de contato nas profundidades de 0-30 e 0-90cm. A variabilidade espacial das propriedades do solo medidas pelas diferentes técnicas foi modelada utilizando semivariogramas. Os mapas foram obtidos por krigagem com o software Vesper. Os resultados indicaram houve correlação inversa entre o teor de Si e a condutividade elétrica aparente do solo em ambas as profundidades ($r=-0,344$ e $-0,369$).

Palavras-chave: fluorescência de raio-X - XRF, condutividade elétrica aparente do solo - CEa geostatística, Vesper.

SOIL SPATIAL VARIABILITY EVALUATED BY APPARENT ELECTRICAL CONDUCTIVITY AND X-RAY FLUORESCENCE SPECTROSCOPY

Abstract: Knowledge of spatial variability of soil properties is useful to support decisions about the management of both the soil and the crops. The aim of this study was to map the spatial variability of soil properties of the LANAPRE experimental area. The study was conducted in an area of 3 ha in São Carlos (SP). To characterize the total content of components of the soil it was used a portable X-ray fluorescence (XRF) spectrometer. The apparent soil electrical conductivity (ECa) was measured with a contact sensor apparatus at the 0-30 cm and 0-90 cm depth. Spatial variability of soil properties measured using these two techniques was modeled using semivariograms. The maps were obtained by kriging with Vesper software. The results indicated an inverse correlation between Si content and the apparent soil electrical conductivity at both depth ($r=-0.344$ and -0.369).

Keywords: X-ray fluorescence (XRF), apparent soil electrical conductivity (ECa), geostatistic, Vesper.

1. Introdução

A Agricultura de Precisão (AP) pode ser definida como uma postura gerencial que considera a variabilidade espacial para maximizar o retorno econômico e minimizar riscos de dano ao meio ambiente (INAMASU et al., 2011). De acordo com Cambardella e Karlen (1999), as propriedades do solo podem variar espacialmente dentro de um mesmo talão, até a escala regional em função de fatores intrínsecos, como os de formação do solo, e extrínsecos, como as práticas de manejo, adubação e rotação de culturas, etc. Estas variações das propriedades do solo devem ser monitoradas e quantificadas para se compreender os efeitos do uso da terra e sistemas de gestão de solos. Este monitoramento pode ser realizado com medidas indiretas das propriedades do solo com base em sistemas ópticos, eletromagnéticos, eletroquímicos, mecânicos, fluxo de ar e acústicos (ADAMCHUK et al., 2004). A espectrometria de fluorescência de raios-X (XRF) é uma técnica não destrutiva, que permite analisar qualitativa e quantitativamente os elementos presentes em uma amostra. É uma das técnicas analíticas mais utilizadas em geoquímica. O espectrômetro de XRF portátil acoplado a um GPS permite, ainda, a análise em tempo real de forma rápida e sensível, possibilitando aplicações em estudos complexos de caracterização do solo, bem como para análises de rotina. A condutividade elétrica aparente do solo é um parâmetro que é influenciado pela textura e a

capacidade de retenção da água, duas propriedades do solo que afetam a produtividade, e pode, portanto, auxiliar na interpretação das variações de rendimento das culturas (KITCHEN et al., 1999), sendo comumente relacionada com a variabilidade espacial da produção das culturas (KITCHEN et al., 1999; LUCHIARI et al., 2001). No Brasil, Machado et al. (2006) verificaram que os valores da CEA estavam relacionados com o teor de argila do solo e sua variabilidade espacial e foi útil para o estabelecimento dos limites de zonas de manejo em lavoura de soja. O objetivo deste trabalho foi o mapear a variabilidade espacial dos parâmetros do solo da área experimental do Laboratório Nacional de Referência em Agricultura de Precisão LANAPRE.

2. Material e Métodos

O estudo foi conduzido na área experimental do Laboratório Nacional de Referência em Agricultura de Precisão - LANAPRE, em São Carlos, SP (21°57'12,91" S e 47°51'09,56" W; 872 m acima do nível do mar), em área de solo Latossolo Vermelho-Amarelo distrófico textura média. Utilizou-se o equipamento XRF portátil (Thermo Scientific, UK), modelo Niton XL3t (<http://www.dairix.com.br/products/view/98>) para as medidas de espectroscopia de fluorescência de raio-X. O equipamento passou por uma calibração interna antes da análise. As medidas "point and shoot" foram realizadas por 1 minuto por amostra utilizando o "bulk mode" do equipamento para determinação de Si, Al e Fe. A condutividade elétrica aparente do solo (CEa) foi medida com um protótipo de sensor de contato descrito por Rabello et al. (2011). Os modelos de semivariograma foram ajustados e os mapas estimados pelo método da krigagem utilizando o programa VESPER (Minasny et al., 2005). E os mapas foram gerados no software ArcGIS 10.1 (ESRI, 2009). Foram realizados estudos de correlação entre os parâmetros do solo com os dados estimados pelo estudo de geoestatística. Para tanto, após obtenção das superfícies pelo método da krigagem, foram amostrados valores nas mesmas localizações em uma grade amostral virtual de 325 pontos, distribuídos regularmente sobre o conjunto de dados preditos da área de estudo, seguindo a metodologia descrita por Perez et al. (2014).

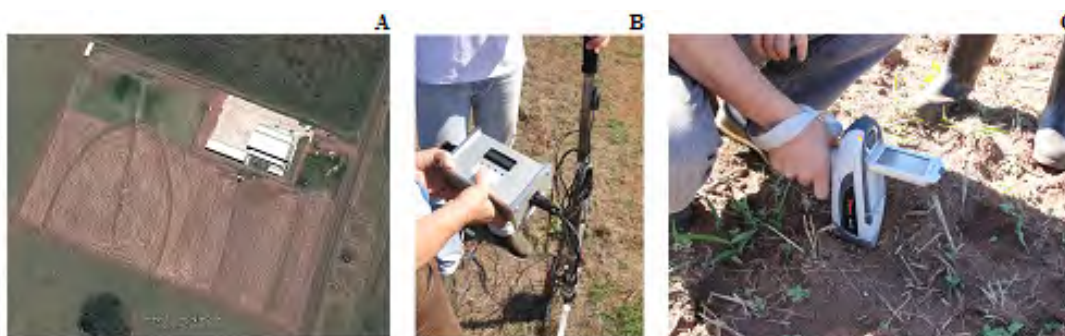


Figura 1. Localização da área experimental do LANAPRE em São Carlos, SP (A), protótipo de sensor de contato para condutividade elétrica aparente do solo (B) e o XRF portátil (C).

3. Resultados e Discussão

A Tabela 1 mostra a estatística descritiva dos parâmetros do solo avaliados por espectrometria de fluorescência de raio-X e da condutividade elétrica aparente nas profundidades de 0-30 e 0-90 cm. Valores teóricos de assimetria e curtose entre 0 e 3, indicam a distribuição normal dos dados, que não foram observados apenas para Si e Al. De acordo com Carvalho et al. (2002), é importante observar a normalidade dos dados, pois quando esta é satisfeita a krigagem apresenta melhores resultados. Os parâmetros medidos por XRF apresentaram coeficientes de variação médios (entre 10% e 20%), e as CEA em ambas profundidades CV% considerados altos.

Tabela 1. Estatística descritiva dos parâmetros do solo da área experimental do LANAPRE em São Carlos, SP.

Parâmetros estatísticos	Si	Al	Fe	CEa _{0-30cm}	CEa _{30-90cm}
Média	198558	66041	51113	2,1	0,9
Desvio padrão	30908	8433	5658	0,88	0,31
Mínimo	130585	46699	37636	0,2	0,1
Máximo	258715	80900	70831	7,5	1,8
CV	15,6	12,8	11,1	41,3	35,5
Curtose	-0,468	-0,766	1,694	0,240	0,236
Assimetria	0,208	-0,342	0,083	1,641	0,505
N	52	52	52	180	180

Os semivariogramas experimentais para as variáveis foram calculados, e todos os modelos ajustados foram delimitados para cada grade de amostragem (Tabela 2). Houve ajuste ao modelo esférico (Si e CEA_{30-90cm}), exponencial (Al e Fe) e linear (CEa_{0-30cm}). A dependência espacial foi calculada com base nos critérios de Cambar-

della et al. (1994), e foi considerada forte para a CEa_{0-30cm} , com efeito pepita menor que 25% do patamar; moderada para Si e $CEa_{30-90cm}$ (com efeito pepita entre 26 e 75% do patamar) e fraca para Al e Fe, com valores acima de 76%.

Tabela 2. Estimativas dos parâmetros dos modelos dos semivariogramas ajustados para os parâmetros do solo da área experimental do LANAPRE em São Carlos, SP.

Variável	$C_0^{\#}$	$C_1^{\#}$	$A^{\#}$	Modelo de Ajuste	Dependência $100[C_0 / (C_0 + C_1)]$	Correspondência
Si	839863065	159527063	63,38	Esférico	28,7	Moderada
Al	62736395	13964238	22,18	Exponencial	84,0	Fraca
Fe	34555135	4387290	19,41	Exponencial	81,8	Fraca
CEa_{0-30cm}	0,1531	1,852	198,6	Linear	7,6	Forte
$CEa_{30-90cm}$	0,04591	0,1053	209,4	Esférico	30,4	Moderada

$^{\#}C_0$ = efeito pepita; C_1 = variância estrutural; a = alcance.

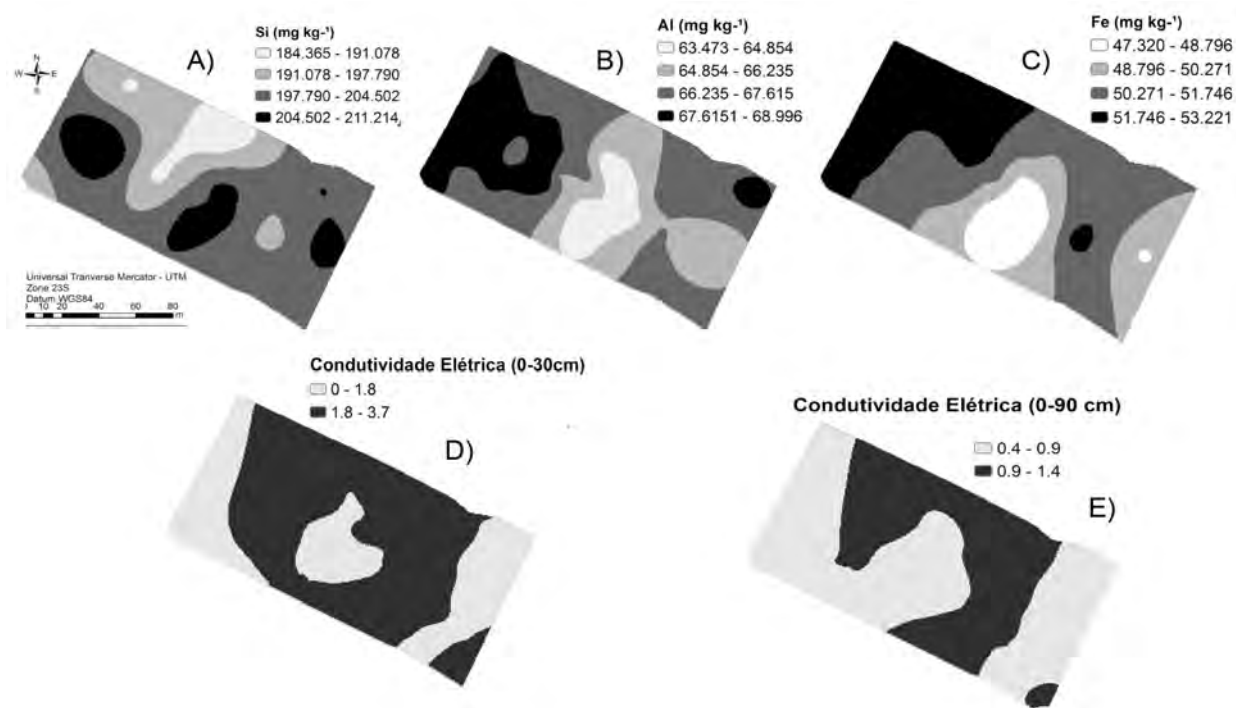


Figura 2. Mapas espacializados dos teores totais de Si (A), Al (B) e Fe (C) obtidos por espectroscopia de fluorescência de raio-X e da condutividade elétrica aparente do solo ($mS\ m^{-1}$) nas profundidades de 0 a 30 cm (D) e de 0 a 90 cm (E).

O conhecimento do teor total de diversos elementos do solo auxilia a sua caracterização. O Si, depois do O_2 , é o elemento mais abundante da crosta terrestre, por isso os valores elevados observados na Figura 2. As técnicas não destrutivas e instrumental de espectroscopia de fluorescência de raio-X e da condutividade elétrica aparente do solo, por permitir análises rápidas, de baixo custo e sem a geração de resíduos, têm grande potencial de aplicação nos estudos de Agricultura de Precisão, em especial na caracterização edáfica. A variabilidade espacial dos mapas interpolados por krigagem (Figura 2) indicam que há uma tendência de relação inversa dos valores de Si e da CEa em ambas profundidades, confirmados pelos coeficientes de correlação (Tabela 3). Os coeficientes obtidos do conjunto de dados preditos pelos semivariogramas indica que apenas os valores de Si apresentam alguma relação com os valores de CEa. Estes estudos deverão ser aprimorados com a implementação de outras medidas, com, por exemplo, a textura e parâmetros físicos e químicos do solo, que poderão complementar a caracterização da área de estudo.

Tabela 3. Coeficientes de correlação de Pearson (r) entre os parâmetros do solo da área experimental do LANAPRE em São Carlos, SP preditos pelo modelo do semivariograma.

	Si	Al	Fe
CEa_{0-30cm}	-0,344	-0,034	0,127
$CEa_{30-90cm}$	-0,369	-0,12	0,017

4. Conclusões

Os resultados indicaram houve correlação inversa entre o teor de Si e a condutividade elétrica aparente do solo.

Referências

- ADAMHUK, V.I.; HUMMEL, J.W.; MORGAN, M.T.; UPADHYAYA, S.K. On-the go soil sensors for precision agriculture. *Computers and Electronics in Agriculture*, v.44, p.71-91, 2004.
- CAMBARDELLA, C. A.; KARLEN, D. L. Spatial analysis of soil fertility parameters. *Precision Agriculture*, v.1, p.5-14, 1999.
- CAMBARDELLA, C. A.; MOORMAN, T. B.; NOVAK, J. M.; PARKIN, T. B.; KARLEN, D. L.; TURCO, R. F.; KONOPKA, A. E. Field-scale variability of soil properties in central Iowa soils. *Soil Science Society of America Journal*, v. 58, n. 5, p. 1501-1511, 1994.
- ESRI (Environmental Systems Research Institute) Inc., ArcGIS® 10.1: getting started with ArcGIS. Redlands, ESRI. 2009.
- INAMASU, R. Y.; BERNARDI, A. C. C.; VAZ, C. M. P.; NAIME, J. M.; QUEIROS, L. R.; RESENDE, A. V.; VILELA, M. de F.; JORGE, L. A. C.; BASSOI, L. H.; PEREZ, N. B.; FRAGALLE, E. P. Agricultura de precisão para a sustentabilidade de sistemas produtivos do agronegócio brasileiro. In: INAMASU, R. Y.; NAIME, J. de M.; RESENDE, A. V. de; BASSOI, L. H.; BERNARDI, A. C. de C. (Ed.). *Agricultura de precisão: um novo olhar*. São Carlos: Embrapa Instrumentação, 2011. p. 14-26.
- KITCHEN, N.R.; SUDDUTH, K.A.; DRUMMOND, S.T. Soil electrical conductivity as a crop productivity measure for claypan soils. *Journal of Production Agriculture*, v.12, p.607-617, 1999.
- LUCHIARI, A.; SHANAHAN, J.; FRANCIS, D.; SCHLEMMER, M.; SCHEPERS, J.; LIEBIG, M.; SCHEPERS, A.; PAYTON S. Strategies for establishing management zones for site specific nutrient management [CD-ROM]. In P.C. Robert et al. (ed.) *Precision agriculture*. Proc. Int. Conf., 5th, Minneapolis, MN. 16-19 July 2000. ASA, CSSA, and SSSA, Madison, WI. 2001.
- MACHADO, P.L.O.A.; BERNARDI, A.C.C.; ALENCIA, L.I.O.; MOLIN, J.P.; GIMENEZ, L.M.; SILVA, C.A.; ANDRADE, A.G.A.; MADARI, B.E.; MEIRELLES, M.S.P.M. Mapeamento da condutividade elétrica e relação com a argila de Latossolo sob plantio direto. *Pesquisa Agropecuária Brasileira*, v.41, p.1023-1031, 2006.
- MINASNY, B.; MCBRATNEY, A.B.; WHELAN, B.M. 2005. VESPER version 1.62. Australian Centre for Precision Agriculture, McMillan Building A05, The University of Sydney, NSW 2006. Disponível em: <http://www.usyd.edu.au/su/agric/acpa>. Consultado em 22 julho 2010.
- PEREZ, N. B.; NEVES, M. C.; SISTI, R. N.; NUNES, C. L. R.; LEITÃO, F. M. L. Condutividade elétrica do solo e produtividade: uso no sistema de integração lavoura-pecuária para determinar zonas de manejo durante o cultivo de soja. In: BERNARDI, A. C. C.; NAIME, J. M.; RESENDE, A. V.; BASSOI, L. H.; INAMASU, R. Y. (Ed.). *Agricultura de precisão: resultados de um novo olhar*. Brasília, DF: Embrapa, 2014. p. 252-259.
- RABELLO, L. M.; INAMASU, R. Y.; BERNARDI, A. C. C.; NAIME, J. M.; MOLIN, J. P. Mapeamento da condutividade elétrica do solo - sistema protótipo. In: INAMASU, R. Y.; NAIME, J. M.; RESENDE, A. V.; BASSOI, L. H.; BERNARDI, A. C. C. (Ed.). *Agricultura de precisão: um novo olhar*. São Carlos, SP: Embrapa Instrumentação, 2011. pag. 41-45.



AVALIAÇÃO DE UM MICROCONTROLADOR NA PLATAFORMA ARDUINO PARA LEITURA DE SENSORES DE RESISTIVIDADE ELÉTRICA E CORRELAÇÃO COM OUTROS PARÂMETROS DO SOLO

F.V.de F. Damiaty¹, L.F. de Camargo¹, V.G. Celinski¹

(1) Universidade Estadual de Ponta Grossa, Avenida General Carlos Cavalcanti, 4748, 84030-900, Ponta Grossa, PR, viniciusdamiaty@gmail.com, lucasfercam@outlook.com, vgcelinski@uepg.br

Resumo: Este trabalho apresenta os resultados obtidos por sensores de resistividade elétrica do solo coletados por meio de um microcontrolador Arduino. Os dados foram comparados com medidas de outros parâmetros do solo realizadas em laboratório, apresentando coeficiente de correlação de 0,92, quando comparado com um multímetro analógico. Medidas realizadas com sensores, coletadas e armazenadas com microcontrolador, podem contribuir para aplicações em agricultura de precisão, devido à maior acessibilidade aos dados relativos à sua variabilidade espacial e temporal. Adicionalmente, o sistema proposto apresenta-se como uma alternativa de se estimar outros parâmetros físico-químicos do solo com a medida da resistência elétrica e da umidade do solo.

Palavras-chave: Arduino, atributos do solo, correlação, resistência elétrica, sensoriamento.

EVALUATION OF AN ARDUINO MICROCONTROLLER FOR SOIL ELECTRICAL RESISTIVITY SENSORS READINGS AND CORRELATION WITH OTHER SOIL PARAMETERS

Abstract: This paper presents results from soil electrical resistivity sensors, collected through an Arduino microcontroller. These data were compared with measurements obtained in the laboratory, presenting correlation coefficients up to 0,92, when compared with an analogical multimeter. Measurements obtained from these sensors, collected and stored by a microcontroller can contribute to applications in precision agriculture, due to greater accessibility to the data relative to the spatial and temporal variability. Additionally, the proposed system can be an alternative for the indirect estimation of other physico-chemical soil parameters using the soil electrical resistance and water content measurements itself as a new way to automate the data collection of soil and to work with these data.

Keywords: Arduino, soil attributes, correlation, electrical resistance, sensing.

1. Introdução

O Brasil é um país onde o setor agrícola possui força e relevância, devido à grande extensão territorial e a variedade do clima, que propiciam que a atividade seja feita em grande escala. Um dos grandes problemas da agricultura são os insumos aplicados no solo para aumentar a produção, que são caros e muitas vezes usados de forma incorreta quanto a sua dosagem, podendo acarretar perdas econômicas, contaminações ambientais e problemas de saúde ao trabalhador e consumidor (MAPA 2014).

Na busca por melhores retornos financeiros e aumento da produção, com diminuição da quantidade de aplicação de insumos, melhor qualidade de vida e menor degradação do solo e do meio ambiente, os agricultores vem buscando métodos mais eficazes de produção, sendo um deles a agricultura de precisão (GUERRA, 2006).

1.1. Agricultura de precisão (AP) e análise do solo

Segundo Pincelli (2004), o objetivo principal da AP é o aumento da lucratividade dos agricultores, alcançado por duas vias distintas, mas complementares: a redução dos custos de produção, e o aumento da produtividade (e, por vezes, também da qualidade) das culturas". A agricultura de precisão é uma técnica que faz a análise de atributos do solo e do clima, para que esses dados sejam usados em benefício do agricultor para otimização da produção. Os dados podem ser usados na irrigação ou aplicação de insumos, sejam eles fertilizantes, adubos, agrotóxicos, dentre outros (CELINSKI, 2008).

Rabello et al. (2005) relataram que os métodos que utilizam as propriedades dielétricas são bastante utilizados atualmente, consistindo em um grande número de sistemas comerciais com diversas características específicas de design, resolução, precisão e preço. Dentre as técnicas dielétricas, está a medida da resistividade elétrica.

A utilização de sensores possibilita o aumento do número de medidas e a diminuição do tempo das análises de parâmetros do solo. Alguns sensores trabalham como instrumentos de medidas: ohmímetro analógico e/

ou digital e capacímetro digital, para obtenção da diferença de potencial, resistividade e capacitância elétrica do solo. O uso de um microcontrolador, como o Arduino, auxilia no processo de automatização das tarefas, tornando o processo ágil e mais eficaz por trazer respostas quase que imediatas, além de concentrar as medidas em um único dispositivo. O trabalho tem como objetivo avaliar a aplicação do microcontrolador Arduino na agricultura de precisão, comparando os resultados de leituras obtidos pelo microcontrolador utilizando sensores de resistividade elétrica, com os valores dos atributos do solo analisados em laboratório.

2. Materiais e Métodos

A coleta das amostras do solo foi realizada por Celinski (2008) em uma área de plantio direto na Fazenda Capão da Onça pertencente a Universidade Estadual de Ponta Grossa com aproximadamente 13 hectares, totalizando 81 amostras, resultando em aproximadamente 6,2 leituras por hectare. Destas, 30 amostras foram utilizadas no experimento. Este conjunto de amostras foi levado ao Laboratório de Solos da Faculdade de Ciências Agrônômicas, da Universidade Estadual Paulista Campus de Botucatu onde foram realizadas as análises químicas e físicas do solo.

O experimento foi realizado no Laboratório de Eletrônica do Departamento de Informática da Universidade Estadual de Ponta Grossa. Para realizar as medidas das amostras com o microcontrolador Arduino, foi elaborado um divisor de tensão, no qual um dos resistores é fixo e outro é a resistência elétrica variável do solo. O resistor fixo tem valor de resistência 21780 Ω . São usados 5V na alimentação do Arduino. A medida da tensão entre os dois resistores é feita pelo Arduino, para obtenção do valor da resistência do solo. As medições das amostras para cada caso foram medidas com a duração de 5 minutos para estabilização das leituras. Antes de cada medida, as amostras foram aferidas para o mesmo padrão de umidade. Para testar os valores da correlação, foi montado um circuito com um divisor de tensão juntamente com um outro sensor de umidade do solo, para utilizar um valor de umidade de referência para padronização, apresentado na Figura 1.

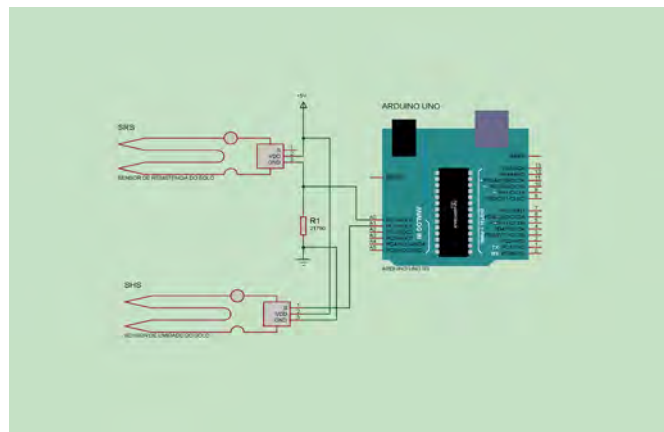


Figura 1. Esquema do circuito elétrico utilizado no experimento, composto de um sensor de resistência elétrica (SRS) e outro de umidade do solo (SHS)

A partir deste, foi desenvolvido um programa no Arduino, que após 5 minutos em contato com o solo, retornava os valores de pH, da capacidade de troca catiônica (CTC) e saturação de bases (V%). Esses valores foram comparados com os obtidos por Celinski (2008). Utilizando como parâmetros o CTC e o V%, foi possível obter a necessidade de calagem (NC).

O sensor usado para medição da resistência elétrica do solo foi o sensor *Octopus Soil Humidity* modificado para atender a metodologia proposta para o desenvolvimento do trabalho. Na sua forma padrão, este sensor utiliza as duas sondas para passar corrente através do solo e, em seguida, lê a tensão do solo para obter o nível de umidade. É um sensor simples, barato e eficiente do tipo resistivo. A Figura 2 mostra a estrutura do sensor *Octopus Soil Humidity*.



Figura 2. Sensor de umidade Octopus Soil Humidity. Fonte: Os autores

Para que esse sensor fosse usado para leitura da resistência elétrica do solo, foi necessária uma adaptação no circuito elétrico do mesmo. As duas hastes foram ligadas diretamente na saída do sensor, onde cada face do sensor (frente e verso) representa uma polaridade (positivo e negativo) do circuito elétrico do sistema.

3. Resultados e Discussão

Para os valores medidos utilizando o microcontrolador Arduino em comparação com os valores medidos com o multímetro analógico obteve-se um índice de correlação 92% e um índice de determinação de 85%.

De acordo com valores utilizados na agricultura e agronomia, deve-se obter no mínimo 70% de correlação entre medidas estudadas para estas sejam aceitas (DORIA FILHO, 1999). Neste caso, os atributos que obtiveram sucesso no resultado foram: pH, CTC e V%. Portanto foram os dados utilizados neste experimento.

Para obtenção dos atributos, foram realizados alguns cálculos cujas fórmulas foram obtidas de forma manual através do Excel, com um gráfico de dispersão para cada um dos atributos e traçadas as linhas de tendência polinomial de terceira ordem, podendo-se obter as equações e o índice de determinação de cada uma, que estão descritas a seguir, onde: y é o valor de PH obtido com o Arduino, E é o valor de exponencial, x é o valor de resistência obtido com o Arduino, r é o índice de correlação e R² é o coeficiente de determinação.

$$y = -2E-12 x^3 + 5E-8 x^2 - 7E-5 x + 2,96 \quad (1)$$

Para o cálculo do pH, utilizou-se a equação 1, obtendo-se uma correlação de 0,84 e um coeficiente de determinação de 0,71.

$$y = -1E-10 x^3 + 4E-6 x^2 - 0,0484x + 269,5 \quad (2)$$

Para cálculo do CTC utilizou-se a equação 2, resultando em um índice de correlação de 0.7981 e um coeficiente de determinação de 0,64.

$$y = 7E-10 x^3 - 2E-5 x^2 + 0,222x - 765.5 \quad (3)$$

Para cálculo relativo ao V% utilizou-se a equação 3. Como resultado, obteve-se 0,79 de índice de correlação e 0,62 de coeficiente de determinação.

Todos os cálculos referentes a correlação do pH são mostrados no gráfico com linha de tendência a seguir, na Figura 3.

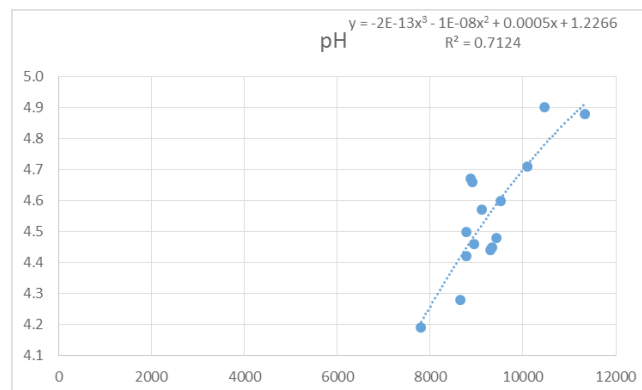


Figura 3. Relação entre a resistência e o pH do solo.

Para identificar se as medidas obtidas diferem ou não estatisticamente entre si, aplicou-se um teste T nas duas tabelas. Foi utilizado um grau de liberdade de 5%, ou seja 95% de certeza. A Tabela 1 apresenta os valores obtidos.

Tabela 1. Valores do teste T para as 3 variáveis do solo testadas.

pH (p-value)	V% (p-value)	CTC (p-value)
0,2663	0,0024	0,0877

Para os valores com 5% de grau de liberdade, demonstrados na Tabela 2, o V% é descartado, devido estar fora dos limites propostos. Porém levando-se em conta que o valor tabelado pela agricultura é de 70% de nível de certeza e não 95% como foi utilizado no experimento, os três valores poderiam ser aceitos. De acordo com o experimento e com os valores propostos, o sensor funciona adequadamente para obter os valores de pH do solo, obtendo 95% de nível de certeza, ou 5% de grau de liberdade.

4. Conclusões

Pode-se observar que o microcontrolador tem capacidade de obter medidas de resistência elétrica com praticidade e precisão. O sistema automatiza o processo de coleta de dados, fazendo-a de maneira prática e rápida, além de apresentar um baixo custo.

Referências

- BRAGA, G. N. M. Análise de solos - Os Conceitos de S, CTCs, m%, V%. 2009. Disponível em: <<http://agronomiacomgismonti.blogspot.com.br/2009/08/analise-de-solos-os-conceitos-de-s-ctcs.html>>. Acesso em: junho de 2014.
- BRAGA, G. N. M. Acidez do solo ativa e potencial. 2010. Disponível em: <<http://agronomiacomgismonti.blogspot.com.br/2010/04/acidez-do-solo-ativa-e-potencial.html>>. Acesso em: junho de 2014.
- BRAGA, G. N. M. CTCs ativa e potencial. 2011. Disponível em: <<http://agronomiacomgismonti.blogspot.com.br/2011/06/ctcs-efetiva-e-potencial-do-solo.html>>. Acesso em: junho de 2014.
- CELINSKI, V. G. Desenvolvimento de sensor elétrico de contato e correlações com atributos do solo visando à agricultura de precisão. 2008. 121 f. Tese (Doutorado) – Faculdade de Ciências Agrônômicas, Universidade Estadual Paulista, Botucatu, 2008.
- CELINSKI, V. G. Capacitância elétrica e sua correlação com atributo do solo visando aplicação na agricultura de precisão, Anais do II Simpósio de Geoestatística em Ciências Agrárias, Botucatu. SP, 2011.
- DORIA FILHO, U. Introdução a bioestatística: para simples mortais. São Paulo: Negócio, 1999, 152 p.
- EMBRAPA. Correção e Manutenção da Fertilidade do Solo. 2000. Disponível em: <<http://www.cnpso.embrapa.br/producaosoja/fertilidade.htm>>. Acesso em junho de 2014.
- GUERRA, S. P. S. Desenvolvimento de um sistema informatizado de menor custo para aquisição e armazenamento de dados de sensores analógicos e receptor GPS. 2006. 118 f. Tese (Doutorado em Agronomia, Energia na Agricultura) – Faculdade de Ciências Agrônômicas, Universidade Estadual Paulista, Botucatu, 2006.
- MAPA. Ações da CAPTA voltadas ao fomento da Agricultura de Precisão. Disponível em: <<http://www.agricultura.gov.br/desenvolvimento-sustentavel/tecnologia-agropecuaria/agricultura-de-precisao>>. Acesso em: maio de 2014.
- PINCELLI, A. L. S. Desenvolvimento e ensaios de um sistema de mensuração de condutividade elétrica do solo. 2004. 96 f. Dissertação (Mestrado em Agronomia) – Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2004.
- RABELLO, L. M.; VAZ, C. M. P.; NETO, A. T. Sensor Capacitivo para Sondagem da Umidade no Perfil de Solo. Comunicado Técnico, 71, Embrapa Instrumentação Agropecuária, São Carlos, SP, novembro. 2005.



INSTRUMENTAÇÕES PARA BIOMANUFATURA NO ÂMBITO DO AGRONEGÓCIO: OPORTUNIDADES PARA UM PROGRAMA DE PESQUISA

J.D.C. Pessoa¹, J.E. Mendes², J.B. Tosta²

- (1) Embrapa Instrumentação, Rua 15 de novembro 1452, São Carlos, SP, jose.pessoa@embrapa.br
(2) Programa de Pós-graduação em Biotecnologia da UFSCar, Rodovia Washington Luiz Km 235, São Carlos, SP, josianemendes.agro@gmail.com, jeanbiologo@bol.com.br

Resumo: Sob certa perspectiva o conhecimento é gerado por meio da curiosidade humana. Nesse sentido muitos assuntos são interessantes mas destes apenas alguns são relevantes para a ciência como atividade econômica. Mesmo para esses não há uma orientação geral ou um consenso de como priorizar os temas relevantes para a pesquisa. Este trabalho apresenta os primeiros resultados de um Estudo de Caso e Pesquisa Ação que está validando um método de escolha, planejamento e execução da pesquisa: com o apoio da metodologia de *Environmental Scanning* foi identificado e posteriormente escolhido o tema Biomanufatura cuja complexidade justificou um planejamento baseado na abordagem de programa (no sentido conferido em gestão de projetos) multidisciplinar e multi-institucional. Atualmente na fase de planejamento, o Programa BioManufatura (PRG BioM) está sendo definido por Grupos de Trabalho (GT) que comporão sua proposta técnica. Neste documento dar-se-á ênfase à identificação das oportunidades de pesquisa em instrumentação agropecuária no escopo. Para realizá-la foi identificada uma lista de palavras-chave a partir da literatura recuperada durante o *Environmental Scanning*, que foi aplicada em uma busca nas bases técnico-científica disponibilizadas pelo portal Periódicos CAPES. A toda literatura recuperada foi aplicada o método de análise de conteúdo por meio do qual foram identificadas as aplicações mais estudadas no momento. Esse conhecimento foi analisado pelo método indutivo para identificar as oportunidades potenciais para o agronegócio.

Palavras-chave: instrumentação, biomanufatura, bioimpressão, agronegócio, bioimpressora

INSTRUMENTATIONS FOR BIOMANUFACTURING ON THE SCOPE OF AGROBUSINESS: AN OPPORTUNITY FOR A RESEARCH PROGRAM

Abstract: Under certain perspective that knowledge is generated through human curiosity. In this sense many subjects are interesting but only some of these are relevant to science as an economic activity. Even for these there is no general guidance or consensus on how to prioritize the relevant topics that the professional chooses research. A case study is validating a method of choice, planning and execution of the research: with support from the Environmental Scanning methodology was identified and subsequently chosen the theme biomanufacturing whose complexity justified based planning approach in the program (within the meaning given in management projects) multidisciplinary and multi-institutional. Currently in the planning phase, the biomanufacturing program (PRG BioM) is being defined by Working Groups (WG) that will comprise its technical proposal. This paper presents the first phase of the activities of GT Instrumentation: identify research opportunities on instrumentation for agribusiness in the scope of biomanufacturing. It was identified a list of keywords from the retrieved literature during the Environmental Scanning, which was applied in a search of the scientific and technical bases provided by CAPES's site. To the retrieved literature was applied the method of content analysis through which applications and most studied instrumentations were identified presently. This knowledge was analyzed by inductive method to identify potential opportunities for agribusiness.

Keywords: instrumentation, biomanufacturing, bioprinting, agribusiness, bioprinter.

1. Introdução

1.1 Bioimpressão

A bioimpressão pode ser entendida como a vertente bio da manufatura por adição, onde o objeto a ser manufaturado é construído por adição, e não por subtração como nos métodos de usinagem, nem requer molde físico como nos métodos extrusão. Suas características incluem menor quantidade de resíduos resultantes da manufatura e melhor interação com o ambiente digital, o que facilita a customização e o desenvolvimento de protótipos, reduzindo portanto os custos (DURMUS; TASOGLU; DEMIRCI, 2013) (PATI et al., 2013).

Por bio pode-se entender as estruturas baseadas em carbono mas a interpretação mais comum refere-se à utilização de células vivas. Como o mercado da saúde humana é muito grande, boa parte das pesquisas está voltada à bioimpressão de órgãos e tecidos, mas a manufatura utilizando células vivas tem aplicações potenciais muito mais amplas, como a manufatura de alimentos de origem vegetal (e.g. uma fatia de maçã) e animal (e.g. um hambúrguer), e biossensores vivos. Quando se entende bio na sua acepção mais geral, a bioimpressão incluiria a impressão de alimentos pré-processados como o chocolate. No escopo deste trabalho o termo bio será referência à utilização de células vivas e sua interação com materiais biocompatíveis (e.g. colágeno e quitosana).

1.2 Instrumentação

De acordo com o dicionário Houaiss da língua portuguesa, instrumentação é o ato de equipar com instrumentos e também o fornecimento de meios para executar uma ação. Quando fundada em 18 de dezembro de 1984 a Embrapa Instrumentação foi concebida para pesquisar meios de executar ações que resultassem em equipamentos úteis ao desenvolvimento da agropecuária nacional. Essa era a filosofia que a distinguiu. A pesquisa em instrumentação portanto não é a construção de equipamentos, o que é mais próprio do trabalho do engenheiro ou do técnico, mas o desenvolvimento dos meios que em seguida são consubstanciados em um equipamento.

Como a instrumentação existe em praticamente todos os setores do agronegócio, a pesquisa em instrumentação é intrinsecamente multidisciplinar e a consubstanciação da solução final é realizada em camadas, aproximadamente assim: compreensão do problema (o que às vezes requer um modelamento matemático), desenvolvimento do espectro de soluções (que pode demandar experimentos em várias áreas do conhecimento), especificação de requisitos, projetos construtivos (mecânico, software, eletro-eletrônico), montagem e testes operacionais, testes funcionais. Para iniciar o desenvolvimento de uma bioimpressora por exemplo, é preciso compreender os diversos aspectos da bioimpressão e desenvolver os métodos de impressão, que por sua vez dependem da biotinta utilizada. Somente então será possível completar a especificação dos requisitos.

2. Material e Métodos

Metodologia “refere-se à maneira global de tratar o processo de pesquisa, da base teórica até a coleta e análise e dados”, enquanto método “refere-se apenas às várias maneiras de coletar e/ou analisar dados” (COLLIS & HUSSEY, 2005, p.61). Com o objetivo de identificar as oportunidades de pesquisa e inovação em instrumentação agropecuária no contexto da biomanufatura, foi aplicada uma metodologia da pesquisa em administração, a análise de conteúdo (VERGARA, 2012), e um método de apoio à identificação de cenários, o *Environmental Scanning* (GORDON & GLENN, 2014).

2.1 Environmental Scanning

Durante aproximadamente 24 meses foram consultados periodicamente os monitores tecnológicos The Economist, Gizmag Emerging Technology Magazine e Wired; assinados três alertas Google (*3d printing*, *add manufacturing*, *bioprinting*) e consultadas notícias e documentos avulsos, como releases do Instituto Fraunhofer e outros centros de pesquisa e universidades, matérias publicadas no MIT Technology Review, Revista Fapesp, análises de empresas como a Gartner, entre outros.

As informações relevantes e concernentes ao tema foram documentadas e posteriormente analisadas para identificação de um conjunto de palavras-chave e dos temas de pesquisa mais evidenciados pela mídia. Esse conjunto de palavras foi utilizado para a primeira busca nas bases de dados assinadas pela CAPES¹.

2.2 Análise de conteúdo

Em seguida foi aplicada a análise morfológica ao conjunto de artigos recuperados. A análise morfológica (COLLIS & HUSSEY, 2005, p.85), foi adaptada e aplicada utilizando como área geral de assunto ‘biomanufatura’; as dimensões-chave do assunto foram identificadas durante a triagem assim como seus atributos.

3. Resultados e Discussão

O monitoramento tecnológico foi iniciado para identificação das tendências tecnológicas e de consumo para um horizonte de longo prazo. Esse monitoramento identificou a biomanufatura como um dos principais vetores de transformação da sociedade e também uma das maiores oportunidades de negócios. Entre outras opções, a biomanufatura foi escolhida prioritariamente pelas características de seus resultados: abrangência global, alto impacto macroeconômico e grandes benefícios sociais. Por outro lado o custo de oportunidade macroeconômico em não explorar esse tema é muito alto.

O *environmental scanning* em torno do tema biomanufatura definiu também um conjunto preliminar de palavras-chave (bioprinting/bioprint, bioink, biomanufacture/biomanufacturing) com a qual foi realizada uma revisão na literatura científica disponibilizada por meio do site Periódicos CAPES.

Estatística e análise das palavras-chave dos artigos técnico-científicos: 105 artigos recuperados.

Palavras-chave com mais ocorrências:

1 http://www-periodicos-capes-gov-br.ez103.periodicos.capes.gov.br/index.php?option=com_phome

tissue engineering - 19; *scaffold* - 12; *hydrogel* - 7; *growth factor* - 6; *inkjet printing*, *rapid prototyping* - 5; *biomaterials*, *chitosan*, *extracellular matrix*, *meniscus* - 4;

collagen, *alginate*, *simulation*, *polycaprolactone*, *drug delivery*, *mechanical properties*, *bioprinting*, *mesenchymal stem cell* - 3;

drug delivery, *biofabrication*, *biomechanics*, *bone tissue engineering*, *cell culture*, *cell seeding*, *modeling*, *perfusion bioreactor*, *population balance*, *selective laser sintering*, *cartilage* - 2;

Outras 188 palavras-chave - 1.

Associações das principais palavras-chave:

tissue engineering -> *bone*, *cartilage*, *in vitro*; *scaffold* -> *architecture*, *collagen porous*; *hydrogel* -> *stimuli-responsive*; *growth factor* -> *delivery*; *meniscus* -> *repair*; *cartilage* -> *regeneration*, *tissue engineering*, *articular*;

inkjet printing, *rapid prototyping*, *biomaterials*, *chitosan*, *extracellular matrix* -> sem associação.

A análise de conteúdo dos artigos recuperados permitiu compor a Tabela 1 que apresenta as dimensões-chave identificadas e seus atributos. As dimensões-chave representam o escopo dos autores, das quais se pode deduzir onde está o estado da arte da pesquisa e desenvolvimento em biomanufatura: biotinta, células, computação, método de impressão, modelamento, objeto impresso, biomateriais e biossensores. Analisando a produção da Embrapa Instrumentação pode-se concluir que pelo menos as seguintes dimensões-chave fazem parte do escopo da pesquisa em instrumentação agropecuária: biotinta por meio do desenvolvimento de esferóides (GOY et al., 2004) e biomateriais (ASSIS & GOY, 2014); Software (JORGE & CRESTANA, 1996; MILORI et al., 2005); Métodos de impressão (PESSOA et al. 1999; PESSOA & CALBO, 2002); modelamento (CALBO & PESSOA, 1994; PESSOA & CALBO, 2004) e biossensores (NATON et al., 2012). Em relação a biossensores é preciso entretanto ampliar seu conceito tradicional mais voltado a detecção por meio de reações químicas, para a detecção ou atuação por meio de células.

Os atributos identificam os aspectos das dimensões-chave que estão sendo investigados ou explorados em cada dimensão-chave, como o desenvolvimento de esferóides de biomateriais, de softwares para design de biosistemas (BioCAD) e métodos de impressão como o Inkjet e o droplet,

O processo de biomanufatura, ou seja a manufatura utilizando células e microorganismos em disposição espacial específica, ainda está no primeiro terço da fase ascendente da curva de expectativa da consultoria Gartner², havendo portanto ainda muita dúvida sobre o potencial de aplicação dessa abordagem, mas pode-se vislumbrar algumas aplicações ao agronegócio como em saúde animal, alimentos e energia. Entretanto o potencial de aplicação da biomanufatura no agronegócio deve ir muito além, razão dos investimentos em laboratórios e países mais conhecidos por sua produção na fronteira do conhecimento e da tecnologia.

4. Conclusões

O método de pesquisa utilizado não é suficiente para uma análise de inteligência competitiva mas fornece informações valiosas para responder as perguntas: Quem?; Onde? e; O que?. Para ampliar seu escopo, o método deveria incluir na análise de conteúdo o ano de publicação, o nome do periódico, os autores e as instituições.

A Tabela 1 indica as dimensões-chave mais afeitas à pesquisa em instrumentação: computação, método de impressão, modelamento, biomateriais, biossensores.

Por indução pode-se citar algumas aplicações potenciais da biomanufatura no agronegócio: substituição de animais no screening de drogas, na avaliação de equipamentos para transplante em humanos; na impressão de alimentos, no desenvolvimento e produção de biossensores para análise da saúde animal, na multiplicação de mudas e sementes, na impressão de tecidos e órgão de animais, entre outras.

Tabela 1. Dimensões-chave e seus atributos da biomanufatura.

Biotinta	Célula	Computação	Método de impressão	Modelamento	Objeto impresso	Biomateriais	Biossensores
Collagen microsphere	Type: bactéria mesenchymal chondrocyte fibroblast fibrochondrocte	Aided design	Ink Jet	Newton method	Bone	Alginate	Chemical sensor
	Bioreactor: perfusion Culture		Droplet	Numerical model	Cartilage	Chitin	
	Density		cone-jet	Nutrient: concentration transport	Meniscus	Chitosan	
			digital micromirror device	Oxygen: concentration up take	Nerve	Chondritin	

2 www.gartner.com

Tabela 1. Continuação...

Biotinta	Célula	Computação	Método de impressão	Modelamento	Objeto impresso	Biomateriais	Biosensores
	Motility		EHD	Surface: thermodynamic eshlyby stress diffusion growth	Skin	Collagen	
	Proliferation		Electrospining	Bone	Scaffold	Fibrin	
	Expansion - growth factor		Electropraying	Differential equation	Biomechanics	Gelatin	
	Neuron		Selective laser Synthering	Diffusion	Extracellular matrix	Hyaluronic acid	
	Stem-cell		Layer-by-layer films	Finite Differences		Hyaluronan	
			Phitolithography	Finit elements		Hydrogel	
			Polyelectrolyte multilayer films	Fluid control		Hydroxyapatite	
				Free boundary problem		Nanofiber	
						Policaprolactona	
						Polyurethane	
						Polysaccharide	

Referências

- COLLIS, J.; HUSSEY, R. Pesquisa em administração: um guia prático para alunos de graduação e pós-graduação. Porto Alegre: Bookman. 2ª ed. 2005. 349p.
- DURMUS, N. G.; TASOGLU, S.; DEMIRCI, U. Bioprinting: Functional droplet networks. Nature materials, v. 12, n. 6, p. 478–9, jun. 2013.
- GORDON, T.J.; GLENN, J.C. Environmental Scanning. In: GLENN, J.C. Introduction to the futures research methods series. The Millenium Project. Future Research Methodology v.3.0. <<http://millennium-project.org/millennium/FRM-V3.html>> acesso em 4ago2014.
- PATI, F. et al. 3D printing of cell-laden constructs for heterogeneous tissue regeneration. Manufacturing Letters, v. 1, n. 1, p. 49–53, out. 2013.
- VERGARA, S.C. Métodos de pesquisa em administração. São Paulo: Ed. Atlas, 5ª ed. 2012.



INSTRUMENTAÇÃO E CONTROLE NO PROCESSO DE COLETA DE LEITE

G. Vendramini¹, P.C. Giglio¹, C.I. Biscegli¹

(1) Incon Eletrônica Ltda - Engenharia de Pesquisa e Desenvolvimento, Rua Alfeo Ambrogi, 735, 13570-540, São Carlos, SP, produtos@incon.com.br, paulo@incon.com.br, clovisbiscegli@gmail.com

Resumo: Este trabalho apresenta o desenvolvimento de um sistema de instrumentação e controle aplicado ao processo de coleta de leite cru a granel. Com a solução proposta, torna-se automatizado todo o processo, desde a identificação dos produtores cadastrados pela sua respectiva localização GPS, até a medição e o registro de algumas informações relevantes no processo, como a data e a hora da coleta, dados do produtor, dados do operador e, principalmente, dados do leite coletado, como temperatura e volume. São apresentados os comparativos entre o processo manual e automatizado, mostrando os benefícios higiênicos, operacionais e econômicos alcançados. O equipamento desenvolvido, bem como a solução geral, possui um potencial relevante e promissor de aplicação agroindustrial, beneficiando produtores de leite e laticínios.

Palavras-chave: instrumentação, coletor de dados, coleta de leite.

INSTRUMENTATION AND CONTROL IN MILK COLLECTION PROCESS

Abstract: This paper presents the development of an instrumentation and control system applied to the collection of raw milk in bulk. With the solution proposed, the whole process becomes automated, from identification of producers by their respect GPS location to the measurement and recording of some relevant information in the process, such as the date and time of collection, data of producers, data of operator and mainly data related with the milk collected, such as temperature and volume. The comparison between manual and automated process are presented, showing the hygienic, operational and economic benefits achieved. The equipment developed, and the general solution, has an important and promising potential on agro-industrial application, benefiting producers and dairies.

Keywords: instrumentation, data collector, milk collection.

1. Introdução

A coleta do leite cru a granel é uma etapa de elevada importância, tanto no aspecto higiênico quanto no operacional. Do ponto de vista higiênico, a falta de cuidados nesta fase inicial do processo pode causar alterações indesejáveis na qualidade do leite e, conseqüentemente, no produto final (FOLMER; SOUTO, 2012). No Brasil, grande parte das operações de coletas de leite a granel utiliza processos manuais. A própria Instrução Normativa nº 51 define os procedimentos a serem realizados de forma manual, dentre eles a medição do nível do tanque com uma régua graduada, sua correta limpeza e armazenamento entre as leituras em diferentes produtores (MINISTÉRIO DA AGRICULTURA, PECUÁRIA E ABASTECIMENTO – MAPA, 2002). Contudo, esse procedimento é realizado muitas vezes sem critério e sem inspeção, dificultando o controle de qualidade inicial da coleta. A Figura 1 mostra um exemplo inadequado da operação de limpeza da régua de medição do volume do tanque.



Figura 1. Limpeza inadequada da régua entre as medições de volume do tanque.

Do ponto de vista operacional, é importante ao produtor e ao laticínio, que está realizando o procedimento, registrar e administrar todas as informações referentes à coleta, como por exemplo, o volume total dos tanques coletados e a temperatura do leite, visto que isso está diretamente relacionado com o valor pago ao produtor, conforme estudo apresentado por Meneghini (2011).

Contudo, podem ocorrer ações fraudulentas, como o desnivelamento e oscilação proposital do tanque (Figura 2), a fim de registrar um nível maior na graduação da régua, causando também um aumento no tempo da coleta devido ao tempo de espera para estabilização. Também podem ocorrer eventuais erros de leitura e de apontamento no formulário de registro (Figuras 3 e 4).



Figura 2. Desnivelamento do tanque.

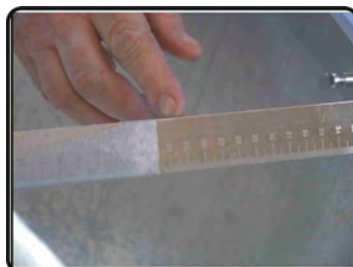


Figura 3. Erros de leitura da régua graduada.



Figura 4. Erros de apontamento no formulário.

Adicionalmente, é recomendado que a empresa responsável pela coleta (laticínio) mantenha atualizados os dados como: nome do produtor, linha de coleta, horário da coleta e localização (MAPA, 2002).

Dessa forma, com o objetivo de proporcionar benefícios higiênicos e operacionais ao processo de coleta de leite cru a granel, desenvolveu-se um sistema embarcado para controle e gerenciamento, o qual integra um Coletor de Dados (CD-400), desenvolvido pela Incon Eletrônica a um Medidor Magnético de Vazão existente no mercado. Através do CD-400, torna-se automatizado o processo de coleta, desde o cadastro e identificação em campo do produtor, liberação de válvulas e registro da quantidade de leite abastecida com impressão de um *ticket*, além da possibilidade de medição e registro dos parâmetros de qualidade, como a temperatura, através de sensor externo.

Tal equipamento também permite a transferência dos dados via USB ou Bluetooth para um Software de Gerenciamento das informações, com edição e inserção de planilhas com os produtores a terem o leite coletados pelo caminhão.

2. Materiais e Métodos

A solução completa proposta para a automação do sistema de coleta de leite é mostrada no diagrama da Figura 5, desde a identificação do produtor, até o registro das informações.



Figura 5. Diagrama sequencial da operação do sistema proposto.

2.1. Identificação do Produtor

O Coletor de Dados CD-400 possui a funcionalidade de identificação do produtor de leite de três formas diferentes, sendo elas em ordem de prioridade: verificação das coordenadas do GPS, comando sem fio via TAG RF e inserção manual do código do cliente.

Ao chegar ao produtor de leite, o motorista do caminhão pode iniciar o procedimento de localização, o qual se inicia com a leitura do GPS integrado ao equipamento. Tal localização pode ser cadastrada ou atualizada em campo (mediante senha) e será comparada dentro de um limite de raio pré-estabelecido pelo laticínio. Outra

forma de identificação que pode ser realizado é via a TAG RF, com alcance aproximado de 100m, a qual também é previamente cadastrada no equipamento e fornecida ao produtor, sendo a mesma instalada e lacrada.

Mesmo diante das opções de identificações automáticas, as quais inibem e evitam procedimentos de fraude, também é possível realizar o procedimento de coleta inserindo o código do produtor manualmente, através do teclado de interface.

Destaca-se que, em todas as opções de identificação, a coleta somente é liberada mediante o equipamento ter encontrado o produtor na sua base de dados, a qual suporta até 4000 cadastros.

2.2. Instrumentação e Controle no Processo

Para o controle do processo de coleta do leite, o equipamento possui entradas digitais rápidas, as quais são capazes de receber pulsos do medidor magnético de vazão e dos sensores de nível. Uma vez recebido os pulsos do medidor, o volume é automaticamente totalizado mediante o fator de correção dos pulsos inserido na programação do equipamento.

Também possui saídas a relê capazes de acionar/pausar a bomba e acionar alarmes visuais externos, caso seja identificado que o tanque está cheio pelos sensores de nível instalados.

O registro dos parâmetros de qualidade, como a temperatura, é realizado segundo um transdutor externo com saída de 4-20mA e conectado diretamente ao equipamento. Adicionalmente, o CD-400 possui outras entradas de expansão para outros possíveis sensores de parâmetros importantes para o controle da qualidade do leite, como a acidez, medida através do pH.

2.3. Registro das Informações

Ao final do processo, o equipamento registra na sua memória interna todos os dados pertinentes à coleta, suportando até 1000 coletas. Dentre os dados pertinentes estão:

- data e hora da coleta realizada;
- código, nome e linha do produtor;
- placa do caminhão, nome e código do motorista;
- compartimento, amostra, temperatura e volume do leite coletado.

Além do registro na memória interna para futura conferência e controle do laticínio através do Software de Gerenciamento, o equipamento imprime um *ticket* em uma impressora térmica integrada para que o produtor receba e tenha conhecimento dessas informações.

Destaca-se que o equipamento também é capaz de imprimir um relatório final de todas as coletas realizadas, com informações da média de temperatura e volume total coletado.

3. Resultados e Discussão

Para a avaliação do sistema desenvolvido, foram realizados testes em campo com tanques de referência, comparando o resultado das operações conduzidas por um processo manual e com a utilização do CD-400. A Tabela 1 mostra o resultado final de algumas coletas realizadas.

Tabela 1. Comparação dos volumes coletados no processo manual e automatizado.

Referência	Processo manual	Processo automatizado
100	102	100
200	209	201
300	327	301
1000	1097	1002
Erro total %:	8,4%	0,25%

No processo manual considerado acima, as ações realizadas foram: anotação do produtor, código e linha pertencente, medição do nível do tanque com régua graduada, liberação manual da bomba, medição da temperatura com instrumento externo e preenchimento da planilha de dados manualmente. Já no processo automatizado, utilizou-se identificação do produtor pelo GPS interno, acionamento da bomba automaticamente, medição da temperatura automática pelo instrumento com um sensor PT-100, contabilização do volume total coletado e impressão do *ticket* ao cliente.

A partir dos resultados obtidos na Tabela 1, pode-se avaliar o impacto do erro percentual nos valores finais, considerando-se uma cooperativa de médio porte que coleta cerca de 180 mil litros de leite diários (COOPE-

RATIVA AGROPECUÁRIA DE BOA ESPERANÇA – CAPABE, 2014). Adotando um preço médio de R\$1,00 por litro de leite, a Tabela 2 mostra a comparação entre os dois processos.

Tabela 2. Diferença monetária considerando o preço médio de R\$1,00/litro.

180 mil litros de leite/dia	
Erro de 8,4%	R\$ 15.120,00
Erro de 0,25%	R\$ 450,00

Com os resultados mostrados nas Tabelas 1 e 2, pode-se observar a instrumentação e controle no sistema de coleta de leite a granel evitou uma perda diária de aproximadamente 15 mil reais.

Além do benefício econômico apresentado, destaca-se que o tempo do procedimento foi reduzido em aproximadamente 40% em cada produtor, fazendo com que o leite ordenhado no produtor espere menos tempo para ser coletado no caminhão do laticínio, ficando menos propenso a perda de qualidade em função dessa otimização realizada.

4. Conclusões

Do ponto de vista comercial e tecnológico, o equipamento desenvolvido possui um potencial relevante e promissor de aplicação na automação agroindustrial, mais especificamente nos processos de coleta de leite cru a granel.

Os resultados obtidos foram totalmente satisfatórios, beneficiando os produtores de leite e o laticínio que realiza a coleta, tanto no aspecto higiênico, diminuindo o contato humano com o leite, quanto no aspecto operacional, oferecendo rapidez e fidelidade nos dados adquiridos.

Referências

- CAPABE - Cooperativa Agropecuária de Boa Esperança. O Laticínio. Disponível em: http://www.capebe.com.br/pro_leite.php. Acesso em: 25 ago. 2014.
- FOLMÉR, D.M.; SOUTO, L. I. M. Avaliação das condições de boas práticas na coleta de leite e transporte de leite cru a granel. *Veterinária e Zootecnia*, v. 19, n. 1, p. 386-393, 2012.
- MAPA - MINISTÉRIO DA AGRICULTURA, PECUÁRIA E ABASTECIMENTO. Instrução Normativa nº51, de 20 de setembro de 2002. Anexo IV – Regulamento Técnico da Coleta de Leite Cru Refrigerado e seu Transporte a Granel. *Diário Oficial da União*, 20 set. 2002. Disponível em: <http://www.agricultura.gov.br>. Acesso em: 16 ago. 2014.
- MENEGHINI, R. C. M. Relação entre produtor e laticínio no setor agroindustrial leiteiro brasileiro. Disponível em: <http://www.milkpoint.com.br/cadeia-do-leite/espaco-aberto>. Acesso em: 20 ago. 2013.



PROJETO MECATRÔNICO DE UM ROVER PARA APLICAÇÃO NA ANÁLISE DE SOLOS USANDO TECNOLOGIA LIBS - PARTE I

J.F. Archila¹, I.L. Argote¹, V. A. H. Higuti¹, O.E. Rueda¹, L.A.B. Marão¹, M. Campos², K.S.G. Silva², V. Vanhalst¹,
L.A. Neto¹, P. Tiberon¹, J.L. Saavedra¹, J.F. Espinosa¹, J.P.M. Galdames¹, D.V. Magalhães¹,
D.M.B.P. Milori², M. Becker¹

(1) USP EESC LabRom, Avenida Trabalhador São-Carlense, 400, 13562-590, São Carlos, SP,
john.faber@usp.br, ingridargote@usp.br, akihirohh@gmail.com, oscar.rueda@usp.br, luiz.marao@gmail.com,
victorvanhalst@gmail.com, luiz.alves.neto@usp.br, petrus.tiberon@usp.br, jls93@gmail.com,
pipelon.1213@gmail.com, galdames@sc.usp.br, daniel@sc.usp.br, becker@sc.usp.br
(2) Embrapa instrumentação, Rua Quinze de Novembro, 1452, 13560-970, São Carlos, SP,
marcelobtu@gmail.com, ninloth@gmail.com, debora.milori@embrapa.br

Resumo: O conhecimento da composição do solo na agricultura é uma das variáveis importantes a serem consideradas na agricultura de precisão (AP); atualmente a coleta de dados da composição do solo é feita manualmente ou com o apoio de implementos semi-mecanizados. O presente trabalho apresenta o desenvolvimento de um robô tipo *rover* (explorador) para apoiar a coleta dos dados da composição do solo em culturas perenes, permitindo o incremento do número de amostras a serem coletadas, graças à tecnologia LIBS (do acrônimo em inglês *Laser-induced breakdown spectrometry*). Deseja-se que essa tecnologia seja embarcada no *rover*, por isso, o mesmo é projetado para atender às necessidades do sistema LIBS. O protótipo do veículo *rover* foi desenvolvido a partir da metodologia de projeto mecatrônico, elaborando os modelos cinemáticos e dinâmicos que serviram de base para o projeto mecânico e eletrônico de seus componentes. Esse é um primeiro protótipo, que serve como plataforma de testes para futuros avanços na área.

Palavras-chave: *rover*, LIBS, projeto mecatrônico, dados agrícolas, agricultura de precisão.

MECHATRONIC PROJECT OF A ROVER APPLIED TO SOIL ANALYSIS USING LIBS TECHNOLOGY PART I

Abstract: Knowledge of the composition of the soil in agriculture is one of the important variables to be considered in precision agriculture (PA); currently collecting data on soil composition is done manually or with the support of semi-mechanized implements. This paper presents the development of a robot rover type (explorer) to support data collection of soil composition in perennial crops, allowing the increase of the number of samples to be collected, thanks to LIBS technology (the acronym Laser-Induced Breakdown Spectrometry); it is hoped that this technology is embedded in the rover, so it is designed according to the needs of the LIBS system. The *rover* vehicle prototype was developed from the mechatronic design methodology, developing kinematic and dynamic models that formed the basis for mechanical and electronic components. This is a first prototype that serves as a test platform for future advances in the field.

Keywords: rover, LIBS, mechatronic project, agriculture data, precision agriculture

1. Introdução

De acordo com o estudo “Perspectivas de População Mundial”, divulgado pela ONU (Green et al, 2012) em junho de 2013, a população mundial atingiu 7,2 bilhões de pessoas e as projeções mostram que ela deve crescer em torno de 33% e atingir a marca de 9,6 bilhões de habitantes até 2050. Devido à necessidade de suprir a demanda alimentar populacional, exige-se do setor agro-industrial a busca por maior produtividade e eficiência. Uma das formas é através do emprego de fertilizantes, compostos de origem orgânica ou inorgânica responsáveis por repor os principais nutrientes necessários à planta. No contexto brasileiro, os fertilizantes representam uma significativa fatia do custo total da produção, podendo chegar a 38% em uma cultura de soja segundo a Confederação da Agricultura e Pecuária do Brasil. Além disso, são insumos fortemente dependentes de importação (apenas cerca de 30% é produzido no Brasil).

Nesse cenário, uma proposta para aumentar a eficiência no uso de fertilizantes nos campos brasileiros é a criação de um mapa de nutrientes de plantações, de tal forma que, sabendo as necessidades daquele local específico, seja possível fazer uma adubação “personalizada”, de tal modo que todas as plantas tenham a melhor condição

possível de se desenvolver. Uma técnica que possibilita esse tipo de análise, por se tratar de uma técnica óptica, é o LIBS (Espectroscopia de emissão óptica com plasma induzido por laser).

O presente trabalho apresenta o desenvolvimento de um robô agrícola tipo *rover*, que no futuro permitirá que seja embarcando um módulo responsável pela coleta e análise de amostras de solo usando um sistema LIBS o projeto é apoiado na metodologia de projeto mecatrônico onde são empregados os modelos cinemático e dinâmico do veículo, Esses modelos são utilizados para o desenvolvimento do sistema mecânico e os sistemas eletrônico e de controle para propulsão e esterçamento. Os sistemas eletrônico e de controle serão apresentados no artigo parte II.

2. Materiais e Métodos

O projeto atual é financiado pela Embrapa, CNPq, CAPES e FAPESP em uma parceria entre o LabRom da USP-EESC e a EMBRAPA Instrumentação. Para o desenvolvimento foi criada uma equipe multi-disciplinar, formada por engenheiros mecânicos, eletrônicos, mecatrônicos e físicos. O diagrama de blocos da metodologia utilizada é apresentado na Figura 1. Todo o processo inicia pela definição dos requerimentos do projeto (Bloco “*Pesquisa e análise das informações*”), seguido pela definição da tarefa (Bloco “*Tarefa*”) e o espaço de trabalho (bloco “*Entorno*”) respondendo as perguntas clássicas da robótica móvel (Siegwart, 2011). Foram desenvolvidos modelos cinemáticos, e dinâmicos (Bloco “*Modelagem cinemática e dinâmica do robô*”), a modelagem CAD (Computer Aided Design), CAE (Computer Aided Engineering) (Bloco “*Simulações CAD, CAE*”), e os projetos elétrico e eletrônico que são apresentados na parte II do artigo (Blocos “*projeto eletrônico*” “*projeto de controle*” e “*Projeto da interface de controle*”), e finalmente a integração e fabricação (Blocos “*Integração mecatrônica*” e “*Fabricação do robô*”).

As atividades foram organizadas pelo coordenador do projeto, passadas às equipes multi-disciplinares e discutidas com o intuito de lograr a integração entre os diferentes sistemas e componentes do *rover*. Dessa forma, obteve-se um protótipo funcional de *rover* para coleta de dados do solo em uma cultura perene.

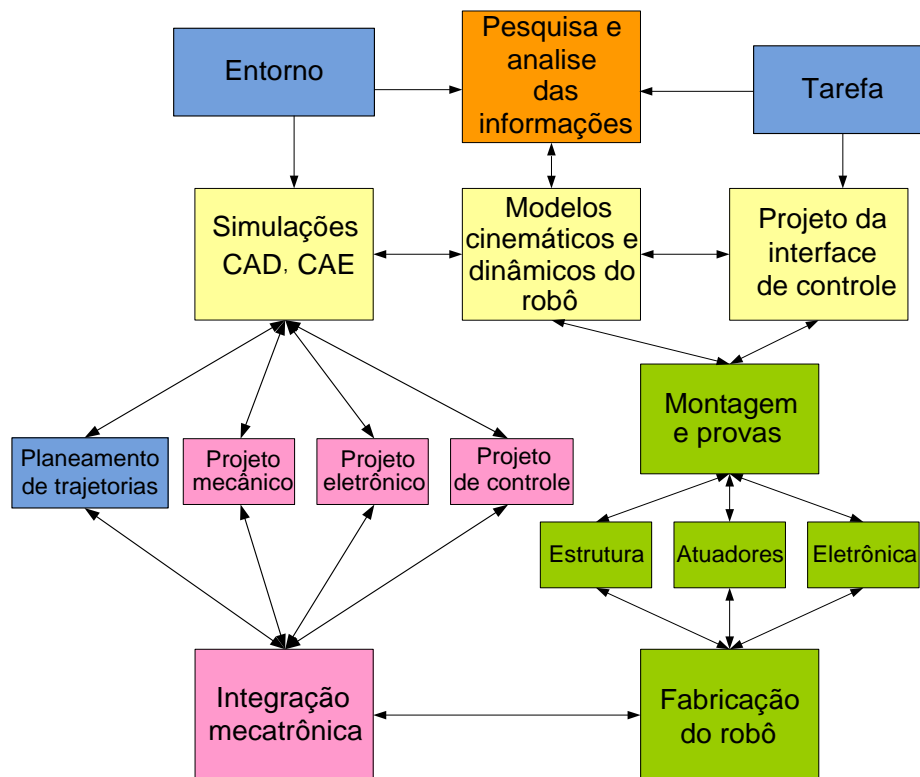


Figura 1. Metodologia para o desenvolvimento do *rover* (Archila e Becker, 2013).

3. Resultados e Discussão

O projeto desenvolveu não somente os modelos CAD para os diferentes sistemas do *rover*, como também os modelos cinemático e dinâmico e realizou simulações (através de ferramentas CAE). Após essa fase, foi construído o protótipo funcional. Nas figuras a seguir são apresentados os modelos CAD e CAE desenvolvidos.

O modelo do sistema LIBS foi desenvolvido em Solid Works® visando integrá-lo ao *rover*. As vistas do modelo são apresentadas na Figura 2. Nessa figura é possível observar a distribuição dos componentes do sistema LIBS em uma placa que foi montada na posição frontal do *rover* (conforme Figura 3).

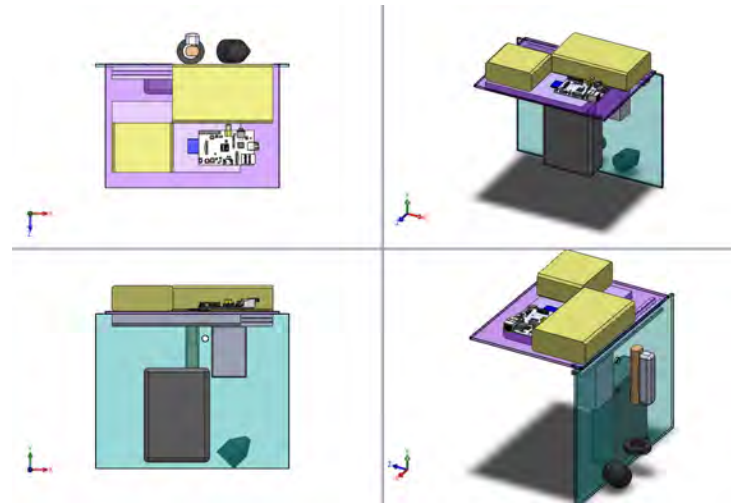
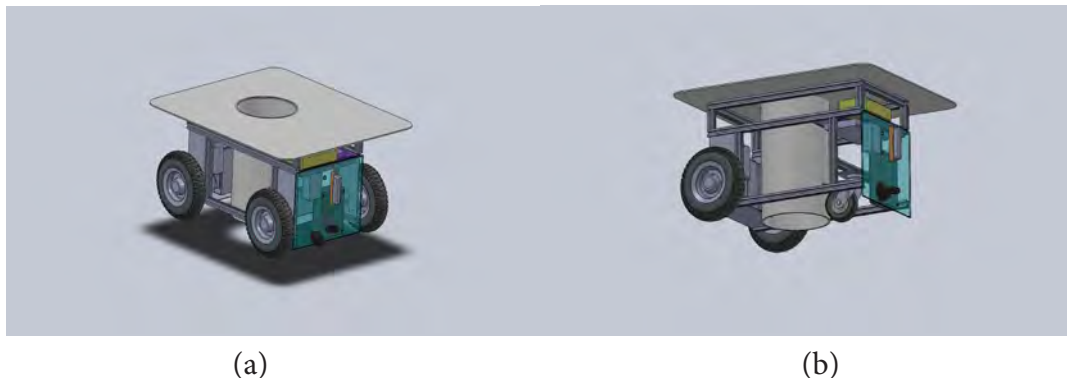


Figura 2. Distribuição espacial para o sistema LIBS.

O modelo CAD desenvolvido para o projeto do *rover* é apresentado na Figura 3. Desde o início da concepção do projeto foi definido como um requisito fundamental de projeto, ter-se um sistema modular onde fosse possível alterar certos sistemas do *rover*, por exemplo, sistema de acionamento das rodas, sistema de baterias, etc. Dessa forma, essa modularidade permite realizar testes com diferentes sistemas e componentes. A Figura 3 apresenta duas possíveis configurações para o *rover*: em (a) um veículo com 4 rodas, podendo ser as 4 motoras, ou apenas 2 motoras e em (b) com 3 rodas, sendo 2 motoras e uma roda pivotada (o que é largamente conhecido na literatura por acionamento diferencial).


 Figura 3. Configurações para o *rover*. (a) com quatro rodas, e (b) com duas rodas e uma roda pivotada.

Foram desenvolvidos os modelos cinemático (Equação 1) e dinâmico (Equação 2) para o *rover*, onde r é o raio das rodas, θ é a orientação do *rover*, $\dot{\theta}_1$ e $\dot{\theta}_2$ são as velocidades angulares das rodas e l o comprimento. Já no modelo dinâmico as variáveis são I_{zz} que corresponde à inércia do Robô, d é a largura do robô, N as forças normais, e F as forças de atrito.

$$\dot{x} = R(q) \dot{x}_r = \begin{bmatrix} c\theta & s\theta & 0 \\ s\theta & c\theta & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \dot{\theta}_1 \\ \dot{\theta}_2 \\ \dot{\theta}_r \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} c\theta & s\theta & 0 \\ s\theta & c\theta & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} r\dot{\theta}_1/2 + r\dot{\theta}_2/2 \\ 0 \\ r\dot{\theta}_1/2l - r\dot{\theta}_2/2l \end{bmatrix} \quad (1)$$

$$\begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ I_{zz} \end{bmatrix} \dot{\omega}_r + \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix} + I_x \begin{bmatrix} 0 \\ r^2\dot{\theta}_1^2/4l + r^2\dot{\theta}_2^2/4l \\ 0 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} (N_{left} - N_{right})l \\ (N_{back} - N_{front})d + T_{motor} \\ (F_{fxright} - F_{fxleft})l - (F_{fyfront} - F_{fyback})d \end{bmatrix} \quad (2)$$

A Figura 4 apresenta os modelos cinemáticos e dinâmicos que foram simulados (Moreira et al, 2014) usando MatLab® (modelos CAE), com os resultados obtidos nas simulações CAE foram dimensionados os motores, a estrutura do *rover*, suas rodas e a parte elétrica e eletrônica do robô segundo a metodologia apresentada anteriormente.

As simulações apresentadas na figura 4 mostram os comportamentos do *rover* com acionamentos em apenas duas rodas durante a execução de uma manobra. Pode-se observar o comportamento de suas velocidades angulares, acelerações angulares e torques nas rodas direita (em vermelho) e esquerda (em azul). A manobra consistiu basicamente em: o *rover* se encontrava inicialmente estático; para $t = 1$ s, as velocidades dos motores são incrementadas em igual magnitude, mas com sentido contrário, produzindo um giro no *rover*; depois do giro, as velocidades das rodas tornam-se iguais em magnitude e sentido, produzindo um deslocamento linear no *rover*. Dessa forma, obteve-se como resposta as acelerações e os torques dos motores necessários para executar a manobra, e pôde-se observar que os mesmos atingem um valor máximo de 18 N-m no instante de tempo $t = 6$ s da simulação.

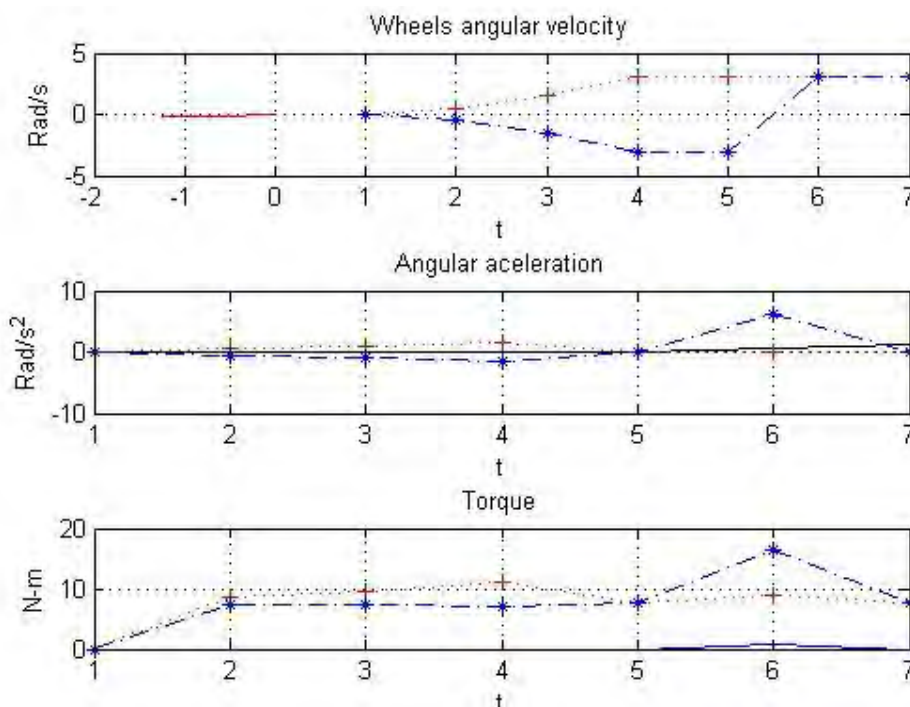


Figura 4. Simulação dos modelos cinemático e dinâmico do *rover*.

4. Conclusões

O trabalho apresentou o desenvolvimento do projeto de um *rover* voltado para aplicações em agricultura de precisão como um sistema mecatrônico. Nesse desenvolvimento foram incluindo os modelos CAD e CAE, integrados com a tecnologia LIBS para a coleta de dados agrícolas. O *rover* apresenta uma configuração modular o que permite a troca rápida de partes e peças para que diferentes configurações possam ser testadas.

A partir da modelagem cinemática e dinâmica foi possível integrar os sistemas mecânicos e eletrônicos permitindo o desenvolvimento de um projeto mecatrônico. O detalhamento dos sistemas elétrico, eletrônico e de controle será apresentado na Parte II do artigo.

Agradecimentos

Os autores expressam o seu agradecimento a Embrapa, CNPq, FAPESP, CAPES, EESC e LabRom pelo apoio recebido. Os projetos de pesquisa que apoiaram o presente trabalho foram: FAPES 2013/07226-1. CNPq 479994/2013-7, CNPq 482579/2013-1.

Referências

- ARCHILA, J.; BECKER, M. Mathematical models and design of an AGV (Automated Guided Vehicle). Industrial Electronics and Applications (ICIEA), IEEE Conference 2013.
- FURLANETTI, M.; ARCHILA, J.; BECKER, M. Projeto conceitual de robô com capacidade de recolher latas em ambiente simulando uma praia. CREEM 2012.
- GREEN, M.; JOSHI, S.; ROBLES, O.; Relatório sobre a situação da população mundial 2012, Relatório produzido pela divisão de informação e relações externas UNFPA, Fundo de População das Nações Unidas.
- MOREIRA, J.; ARCHILA, J.; BECKER, M.; Modelagem e análise dos rovers Crab e Shrimp para utilização em agricultura, CONEM 2014.
- SIEGWART, R.; NOURBAKHSH, I. Introduction to Autonomous Mobile Robots. MIT Press, 2004.



PROJETO MECATRÔNICO DE UM ROVER PARA APLICAÇÃO NA ANÁLISE DE SOLOS USANDO TECNOLOGIA LIBS - PARTE II

I.L. Argote¹, J.F. Archila¹, V.A.H. Higuti¹, O.E. Rueda¹, L.A.B. Marão¹, M. Campos², K.S.G. Silva², V. Van Halst¹,
L.A. Neto¹, P. Tiberon¹, J.L. Saavedra¹, J.F. Espinosa¹, D.V. Magalhães¹, D.M.B.P. Milori², M. Becker¹

(1) Departamento de Engenharia Mecânica, EESC/USP, Avenida Trabalhador São-Carlense, 400, 13562-590, São Carlos, SP, ingridargote@usp.br, john.faber@usp.br, akihirohh@gmail.com, oscar.rueda@usp.br, luiz.marao@gmail.com, victorvanhalts@gmail.com, luiz.alves.neto@usp.br, petrus.tiberon@usp.br, jlsg.93@gmail.com, pipelon.1213@gmail.com, daniel@sc.usp.br, becker@sc.usp.br

(2) Embrapa instrumentação, Rua Quinze de Novembro, 1452, 13560-970, São Carlos, SP, marcelobtu@gmail.com, ninloth@gmail.com, debora.milori@embrapa.br

Resumo: A implementação de sistemas mecatrônicos agrícolas, que facilitem o controle e o processamento de dados em campo, vem tomando força, uma vez que a aplicação desta tecnologia fornece muitos benefícios aos produtores. Neste trabalho, é proposta uma arquitetura para o controle dos sistemas eletrônicos de um robô móvel tipo *rover*, usado para a análise de solos em cultura de citros. A proposta apresentada baseia-se em tecnologias de *hardware* livre, que permitem o desenvolvimento de sistemas robustos embarcados. A arquitetura proposta foi aplicada em um protótipo de teste, com configuração modular, o que facilita a troca de componentes, caso seja necessário.

Palavras-chave: *Rover*, LIBS, desenho mecatrônico, dados agrícolas, dados do solo.

MECHATRONIC PROJECT OF A ROVER APPLIED TO SOIL ANALYSIS USING LIBS TECHNOLOGY - PART II

Abstract: Agriculture mechatronic systems implemented to aid in-field data control and processing are becoming a mainstream trend due to the enormous benefits that this kind of technologies provide to agricultural producers. This paper describes the electronic control system architecture of a rover type robot, which performs soil analysis in citric cultures. The architecture proposed is based in open source-open hardware technologies since they allow the development of robust embedded systems. Those systems are assembled in a modular prototype built in such a way to easily change components if necessary.

Keywords: *Rover*, LIBS, mechatronic project, agricultural data, soil data.

1. Introdução

De acordo aos estudos feitos pela ONU sobre o crescimento da população mundial, estima-se que para o ano 2030 a população será cerca de 7 bilhões de pessoas e para o ano 2050 cerca de 9 bilhões de pessoas (Green *et al*, 2013), o que incrementará a necessidade de alimentos. Nesse cenário, se os níveis de produção de alimentos não forem aumentados poderá existir escassez de alimentos, com sérias consequências para todos os países. Por exemplo, os cereais nos últimos anos tiveram sua produção mundial diminuída em 1,1%, mas sua utilização apresentou um incremento de 1,9% (Muteia, 2014). Portanto, é preciso desenvolver novos métodos de cultivo que permitam obter uma maior produção aproveitando de forma correta as áreas agrícolas e reduzindo os custos.

Nesse contexto, a Agricultura de Precisão (AP) pode ser apresentada como uma possível solução para esse problema. Baseando-se na manipulação de uma área específica do cultivo através de tecnologias de informação como GPS, sensores para as plantas, terra e a utilização de software especializado, a AP pode permitir a execução de um controle de pragas e satisfazer às necessidades do cultivo com a utilização correta de agrotóxicos, fertilizantes e outros insumos agrícolas. Em áreas agrícolas de grande extensão (cenário muito comum no Brasil), é mais difícil aplicar essas técnicas devido à extensa área que tem que ser analisada. Isso acaba provocando uma resposta tardia contra pragas ou quaisquer outros problemas, e consequentemente, grandes prejuízos financeiros para o setor de agroindústria. Uma possível solução é o desenvolvimento de robôs móveis que possam se movimentar de forma autônoma pelas áreas agrícolas coletando informação de forma contínua e chegando aos lugares de difícil acesso. Dessa forma eles podem realizar medições contínuas das condições das plantas e do solo. Um tipo de robô que pode ser adaptado para trabalhos em áreas agrícolas são os *rovers*, que com os equipamentos embarcados adequados, podem fornecer o apoio necessário para monitorar cultivos de grande extensão.

No artigo Parte I foram apresentados os modelos cinemático e dinâmico de um protótipo de *rover*, bem como o modelo CAD e a simulação CAE. Deve-se frisar que o foco desse projeto é um robô tipo *rover* para aplicações em análises de solos usando tecnologia LIBS (do acrônimo em inglês *Laser-induced breakdown spectrometry*). Neste artigo, Parte II, são apresentados o estudo e o desenvolvimento do sistema eletrônico para o robô tipo *rover* e do sistema de controle dos motores para a propulsão e o esterçamento do veículo.

2. Materiais e Métodos

O projeto atual é financiado pela Embrapa, CNPq, CAPES e FAPESP e desenvolvido em parceria entre a EMBRAPA Instrumentação e o Laboratório de Robótica Móvel da EESC-USP (LabRoM). Para o desenvolvimento do projeto foi montada uma equipe multi-disciplinar, formada por engenheiros mecânicos, eletrônicos, mecatrônicos e físicos. A metodologia de projeto empregada é apresentada na Parte I do artigo.

Mas, basicamente os elementos chave para todo o dimensionamento e seleção dos componentes eletro-eletrônicos são os valores de torque obtidos através da simulação dos modelos cinemáticos e dinâmicos do *rover*. Deve-se também frisar que deu-se uma preferência na escolha dos componentes para se utilizar uma arquitetura modular que empregue hardware livre.

3. Resultados e Discussão

Com base nos requisitos do *rover* e das exigências das tarefas que ele deve executar foi proposta uma arquitetura para o sistema elétrico como é apresentado na Figura 1. Esse sistema é responsável tanto pela propulsão do robô como pelo controle do sistema que realiza o *scouting* (Exploração).

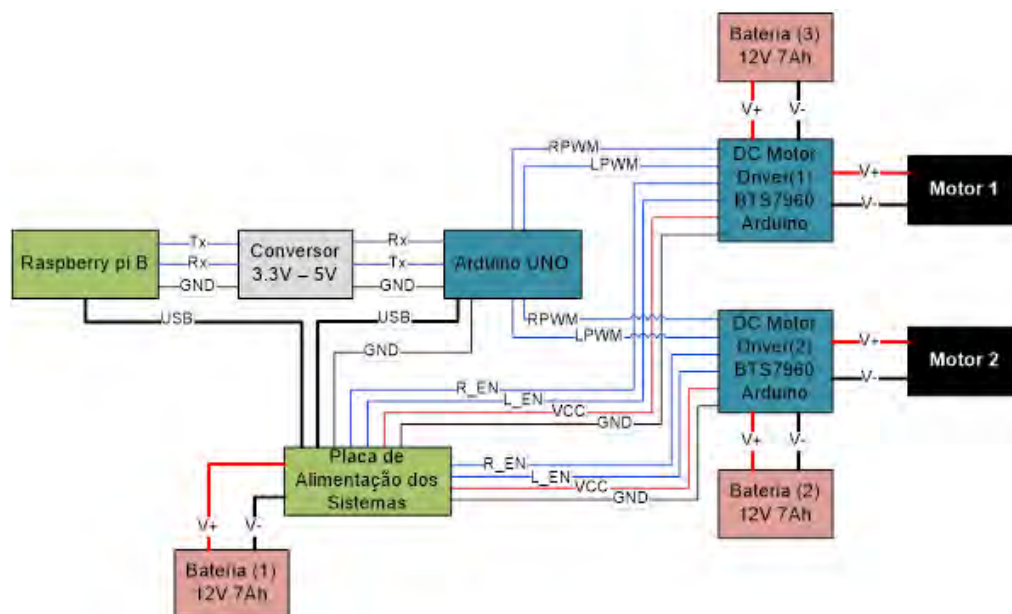


Figura 1. Sistema elétrico do protótipo do *rover*.

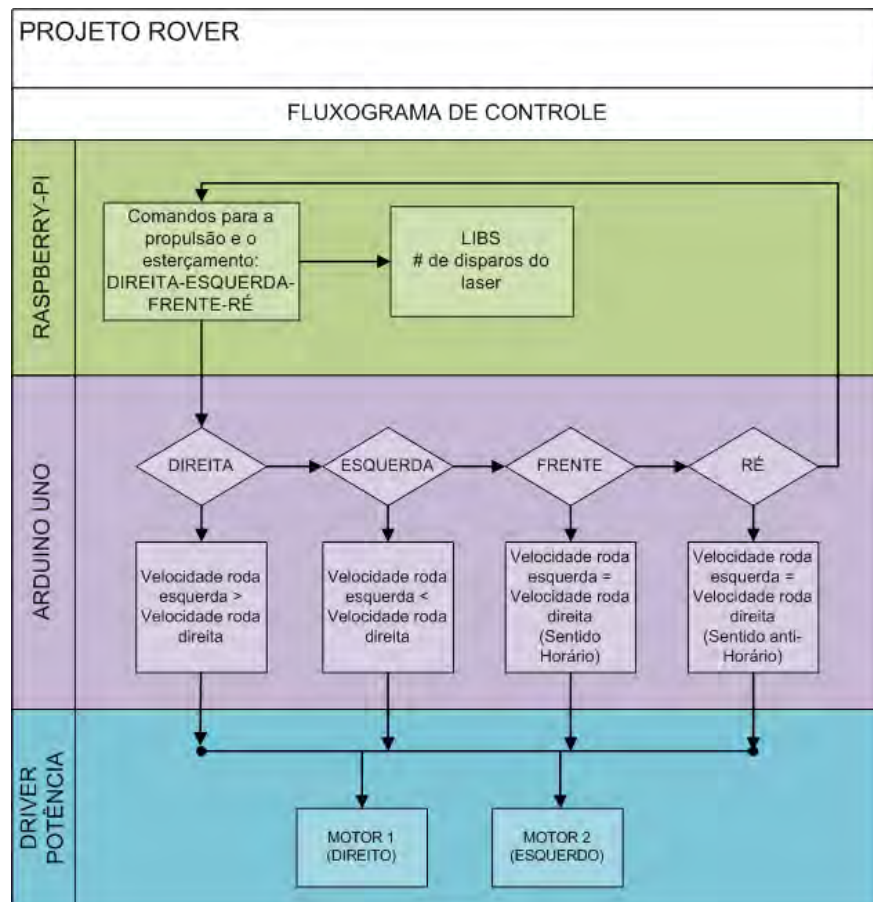


Figura 2. Arquitetura de controle para o projeto rover.

Na arquitetura proposta há uma unidade principal de controle que é formada por um minicomputador Raspberry-pi, encarregado de enviar os sinais de controle para o sistema de propulsão e *scouting* (Jain et al, 2014). O controle de propulsão tem um *driver* de potência independente para cada um dos motores (BTS7960 Arduino), ligados a um Arduino UNO encarregado de gerar os sinais de PWM (*Pulse-width modulation*) para fazer o controle de sentido de giro dos motores e velocidade (Barret, 2012). Esse Arduino recebe comandos de controle do Raspberry-pi sobre a direção do robô e da potência dos sinais PWM que deve gerar. O Fluxograma do processo é apresentado na Figura 2.

O intuito de separar cada uma das partes do controle de propulsão é facilitar a substituição dos componentes caso ocorra alguma falha. Além disso, foi projetada uma placa para separar as alimentações do Raspberry-Pi e o Arduino ONE, que possui pinos para envio dos sinais necessários para comandar os drivers dos motores, conforme apresentado na Figura 3.



Figura 3. Placa para alimentação dos dispositivos Raspberry-pi e Arduino uno.

O sistema de comunicação dos componentes do sistema de propulsão é composto por duas partes: a primeira é um computador central fixo, com um teclado para o controle das diferentes tarefas do *rover*, e comunica-se com o Raspberry-Pi através de um módulo de Wi-fi e uma rede estabelecida; a segunda parte é composta

pelo sistema de propulsão disposto no *rover*, onde o Raspberry-Pi comunica-se com o Arduino uno utilizando o protocolo serial. Para o controle dos motores o Arduino uno tem saídas de sinais PWM, as quais são conectadas às controladoras (BTS7960 Arduino), conforme é apresentado na Figura 4.

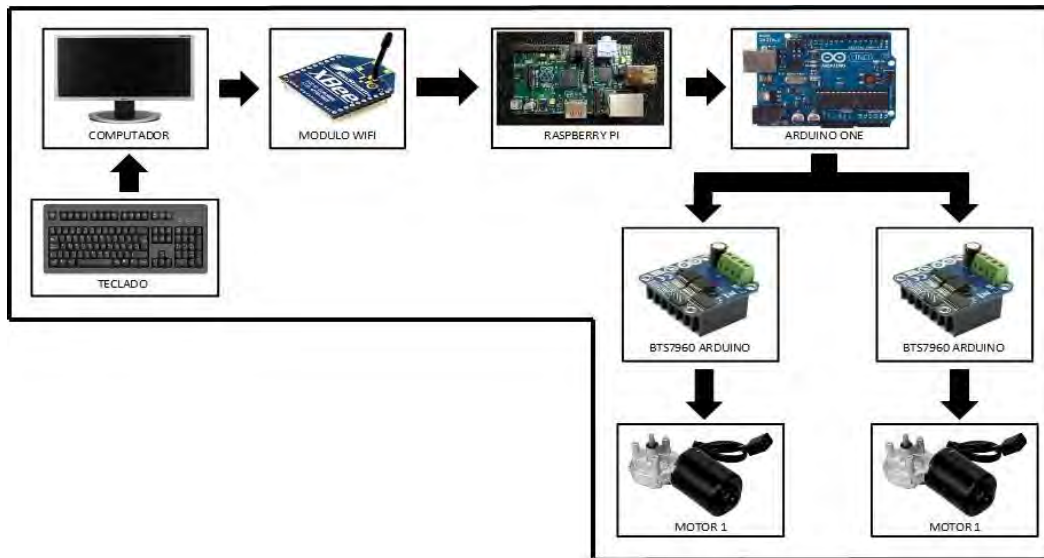


Figura 4. Sistema de comunicação do *rover*.

4. Conclusões

Esse trabalho mostrou o desenvolvimento de sistemas de propulsão para plataformas robóticas móveis de baixo custo focadas em agricultura de precisão. Foi possível ao final do trabalho construir com arquiteturas de hardware livre (como Arduino uno e Raspberry-Pi) todo o sistema de acionamento, controle e comunicação do *rover*. Aliado ao baixo custo dos componentes foi possível obter um sistema com grande robustez e confiabilidade.

Agradecimentos

Os autores expressam o seu agradecimento à Embrapa, CNPq, FAPESP, CAPES, EESC -USP pelo financiamento desse trabalho. Os projetos de pesquisa que apoiaram o presente trabalho foram: FAPESP 2013/07226-1, CNPq 479994/2013-7, e CNPq 482579/2013-1.

Referências

- BARRETT, S. F. Arduino Microcontroller: Processing for Everyone!. Synthesis Lectures on Digital Circuits and Systems 7(2), 1-371. 2012.
- GREEN, M.; JOSHI, S.; ROBLES, O.; Relatório sobre a situação da população mundial 2012, Relatório produzido pela divisão de informação e relações externas UNFPA, Fundo de População das Nações Unidas, 2012.
- JAIN, S., VAIBHAV, A., & GOYAL, L. Raspberry Pi based interactive home automation system through E-mail. In Optimization, Reliability, and Information Technology (ICROIT), 2014 International Conference on (pp. 277-280). IEEE.
- MUTEIA, H.: Demanda Mundial por Alimentos e o Combate à Fome, Palestra do representante no Brasil da Organização das Nações Unidas para Alimentação e Agricultura (FAO). 2014.
- SIEGWART, R.; NOURBAKHSI, I., SCARAMUZZA, D. Introduction to Autonomous Mobile Robots, 2nd Edition. MIT Press, 2011.

Sensores e equipamentos para agricultura e meio ambiente





PROJETO DE CÉLULA ELETROQUÍMICA PARA ESTUDOS DA REMOÇÃO DE RESÍDUOS ORGÂNICOS EM SOLOS E ÁGUA

O.B.G. Assis¹, M.L. Simões¹, E.R. Silva¹

(1) Embrapa Instrumentação, Rua XV de Novembro, 1452, 13561-206 São Carlos, SP, odilio.assis@embrapa.br, marcelo.simoes@embrapa.br,

Resumo: Neste trabalho é apresentado um modelo de célula para avaliação, em escala laboratorial, da viabilidade do emprego de técnica eletroquímica na remoção de compostos orgânicos em solo e águas residuais. O método faz uso de dois eletrodos planos de titânio com polaridades elétricas opostas em uma cuba. A eletrificação dos dispositivos, provoca a migração de espécies polares ou ionizadas em direção aos eletrodos mantidos em potencial positivo ou negativo. O meio poroso avaliado foi solo do tipo Latossolo Roxo Distrófico, argiloso, comum na região sudeste do Brasil. Avaliou-se a eficiência de remoção de fenol (C_6H_5OH) e do herbicida atrazina ($C_8H_{14}ClN_5$), como contaminantes padrões. O teor de contaminante foi monitorado pelo gradiente de pH entre os eletrodos e por absorbância na região do ultravioleta em função do tempo. Os melhores resultados foram obtidos na água (remoção de fenol em 62% e de atrazina em 28%) quando comparados com a presença de solo (49% e 12% respectivamente). De um modo geral, a técnica mostra-se eficaz nos ensaios realizados em escala laboratorial.

Palavras-chave: Remediação eletroquímica, fenol, atrazina, técnica eletrocinética.

ELECTROCHEMICAL CELL MODEL FOR REMOVAL AVALUATION OF ORGANIC WASTES TÍTULO FROM SOIL AND WATER

Abstract: In this work a model of laboratory scale cell is presented aiming at the evaluation of the electrochemical technique for the removal of organic contaminants in soil and wastewaters. The method uses two titanium flat electrodes oppositely charged in the cell. The charge application provokes the migration of ionized or polar specimens in direction of the opposite charged electrode. The porous medium essayed was the purple red clay latosol, very common in southeast Brazilian region. The removal of phenol (C_6H_5OH) and herbicide atrazine ($C_8H_{14}ClN_5$), as standard contaminants, was evaluated. The testes were performed in function of charge application time, mapping the pH between electrodes and the concentration assessed by absorbance measurements in ultra-violet region. The best results were attained in water (a removal at 62% of phenol and 28% of 30%) as compared to soil (49% e 12% respectively). At a large, the technique was effective in tests performed in laboratory scale.

Keywords: Electrochemical remediation, phenol, atrazine, electrokinetic process.

1. Introdução

Em termos gerais, a eletrocinética consiste na avaliação e caracterização das forças geradas em função da aplicação de um campo elétrico em um meio provocando o movimento deste ou de espécies em direção às superfícies eletrificadas (DELGADO et al., 2007). Com base neste conceito, o uso de técnicas eletrocinéticas e suas variantes têm apresentado resultados promissores em processos de eliminação de contaminantes químicos presentes em águas e em meios porosos. Em meio aquoso a migração de espécies sob a ação de um campo elétrico aplicado gera no sistema uma camada difusa móvel que arrasta com ela os compostos polares presentes em solução. Na presença de um meio sólido, como solos ou demais sistemas particulados, estes são consideradas fixos com relação ao movimento da camada, sendo assim denominado de eletroosmose (CROCKFORD, 1997). O processo de migração por eletroosmose é mais eficaz quando os compostos a serem transportados estão eletricamente carregados. Nessas condições algumas substâncias dissociam-se em meio ácido e circunstâncias redox variadas. Em princípio, as técnicas eletrocinéticas são passíveis de aplicação em qualquer meio permeável umidificado no qual o contaminante a ser migrado pode ser um composto do tipo inorgânico, orgânico ou organometálico, adsorvido ou não, sob a superfície sólida, ou de espécies carregadas (iônicas) e não carregadas (polar e apolar) em solução. No processo eletrosmótico ocorre o estabelecimento de gradientes elétricos e hidráulicos no meio (GALE; ACAR, 1994). Processos de eletroosmose têm sido aplicados na contenção e drenagem em escavações ou para a estabilização de solos (SANTOS, 2012); na purificação de velas cerâmicas (ASSIS; SILVA, 2005) e avaliados na descontaminação de solos e águas (SILVA; ASSIS, 2004; ALMEIDA, 2010).

Para avaliação do potencial desta técnica, apresenta-se neste trabalho um modelo de célula eletroquímica para uso em laboratório. O principal objetivo foi estabelecer uma metodologia mínima para aferir a eficiência da

migração de compostos orgânicos em meios particulados. Neste trabalho, o fenol e o herbicida atrazina foram eleitos como contaminantes testes.

2. Materiais e Métodos

A cela eletroquímica proposta foi confeccionada em acrílico (0,8 cm de espessura) para um volume fixo de líquido (1125 cm³) e sólido (850 cm³), com conexões laterais diagonalmente opostas para alimentação e vazão. Duas câmaras laterais para fixação dos eletrodos foram definidas por separação via membranas permeáveis de nylon monofilamento com abertura de malhas de 20 µm e espessura do fio de 60 µm diâmetro, de fabricação TEGAPE®. Essas membranas tem a função de limitar o espalhamento do sólido permitindo a remoção do contaminante migrado. O projeto está disposto na Figura 1 e o fluxograma geral de funcionamento na Figura 2. Os eletrodos foram confeccionados de titânio de composição comercial.

Para validação da metodologia, os testes preliminares foram realizados em água destilada e em solo do tipo Latossolo Roxo Distrófico, separadamente. As contaminações foram realizadas de forma controlada a partir de soluções estoques na concentração de 11 mg mL⁻¹ fenol (Synth) e atrazina (2-cloro-4-etilamino-6-isopropilammino-1,3,5-triazina da Syngenta).

Após a inserção do meio contaminado, aplicou-se a tensão de 60 V (DC) e corrente constante de 5,0 mA diretamente nos eletrodos (fonte D.C. Power Supply MPC-300 3D da Minipa). As medidas realizadas foram: o pH ao longo do comprimento da cela, tomados do anodo para o cátodo e da absorção na região do ultravioleta em alíquotas extraídas dos compartimentos dos eletrodos. Utilizou-se espectroscopia de absorção de UV-vis (Shimadzu UV-1601PC), com análises nas bandas no comprimento de onda 270 nm para o fenol e em 223 nm para a atrazina. Curvas de calibração absorbância X concentração, para ambos os contaminantes, foram previamente estabelecidas (SILVA, 2001). A determinação da remoção é tomada como a relação numérica entre as concentrações iniciais e a resultante após o período avaliado. Todas as medidas foram realizadas em triplicatas.

3. Resultados e Discussão

Na Figura 3(a) observa-se o perfil de valor de pH ao longo do comprimento da célula, com variação temporal, para a água contaminada com fenol sem presença de solo. De um modo geral, observa-se um comportamento similar em todos os tempos de aplicação de cargas avaliados. A partir de um valor de pH inicial homogêneo próximo a 6,4 (água destilada), existe um aumento gradual da acidez no anodo com proporcional neutralização no catodo. Este efeito é esperado em função da ocorrência de hidrólise. Com a manutenção da tensão a migração dos íons hidrogênio (H⁺) é favorecida em direção ao anodo e dos grupos hidroxilas para o catodo, drenando o fenol em solução.

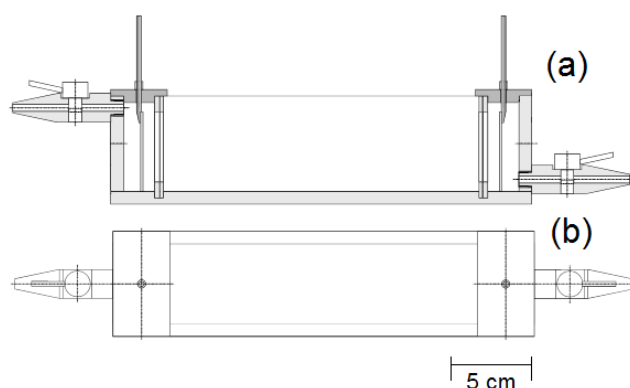


Figura 1. Representação esquemática da célula eletroquímica, com visão em perfil (a) e aérea (b).

Para períodos superiores a 30 min tem-se um abaixamento nos valores de pH a partir do catodo, com estabilização em torno do valor de 4,5 próximo ao anodo. A queda do pH inicial não pode ser interpretada apenas como resultado da migração do fenol, mas também por processo simultâneo de eletrólise promovendo a movimentação de subprodutos da eletrólise da água (OH⁻ e H⁺) estabelecendo um fluxo de moléculas ao longo do gradiente elétrico (ACAR & ALSHAWABKEH, 1993). Como a molécula de fenol apresenta alta solubilidade em água, ou seja, é polar, espera-se que os grupos OH⁻ do fenol sofram o mesmo efeito de migração dos grupos OH⁻ resultantes do processo eletrolítico da água. Outro indicativo do efeito da migração do fenol pode ser comparado, observando os espectros de absorção de UV-vis, realizadas em amostras coletadas na região dos eletrodos.

Na Figura 3(b) ilustra-se as intensidades das absorbâncias em alíquotas obtidas inicialmente e após os 90 minutos de aplicação da carga em amostra recolhida próxima ao anodo. Os espectros indicam uma redução significativa das intensidades da absorção em seu comprimento de onda típico, próximo a 240-270 nm. A variação do valor do pH e da absorbância utilizando a atrazina como contaminante, apresenta resultados similares, porém menos significativos em relação ao fenol, indicando uma menor mobilidade das moléculas deste herbicida.

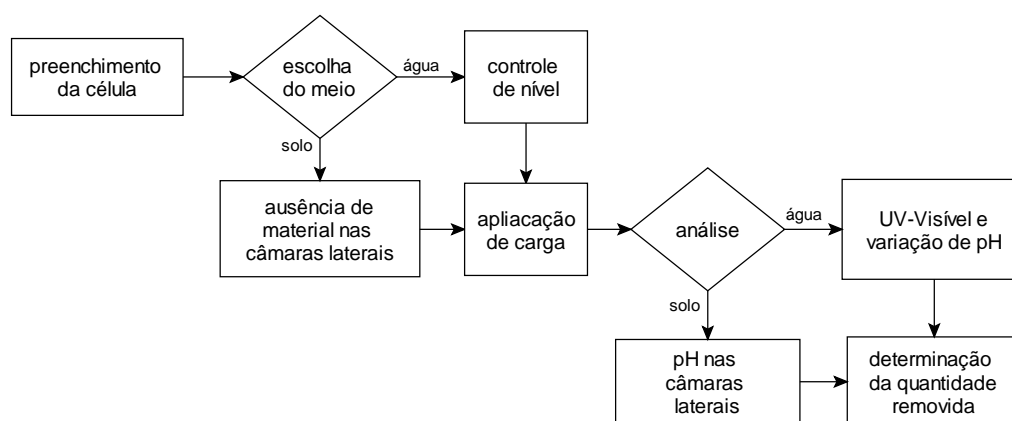


Figura 2. Fluxograma geral de funcionamento e análise da célula eletroquímica.

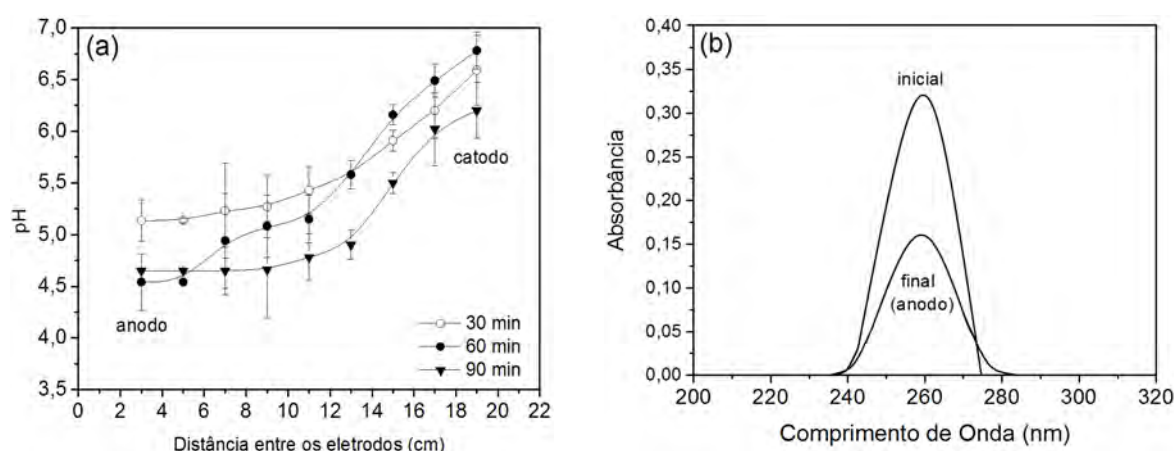


Figura 3. (a) Variação do valor de pH entre os eletrodos para tempos crescentes de aplicação de carga; (b) Exemplo de pico de absorbância na região do anodo para o fenol após 90 minutos.

O fenol e a atrazina possuem estruturas similares, caracterizados por nitrogenados heterocíclicos. Em ambos os casos pode ser estabelecida relação entre as absorbâncias e o gradiente de acidez medido ao longo da célula. Na presença de solo (sem compactação intensiva), o comportamento apresentou similar comportamento, porem com perfil menos acentuado em relação apenas em solução com água (uma menor eficiência no processo eletroquímico para a atrazina com relação ao fenol). A Tabela 1 sumariza os resultados numéricos obtidos nos ensaios realizados pós um período de 120 min de aplicação de carga, em alíquotas tomadas na região central dos meios (bulk das amostras).

Tabela 1. Valores numéricos da remoção de contaminantes em água e solo, tomando por referência a concentração inicial de contaminantes.

Célula eletroquímica (preenchimento)	Eficiência de remoção (%)	
	Fenol	Atrazina
Água destilada	62,3 ± 2,3	28,4 ± 1,9
Água e solo	49,5 ± 1,4	12,6 ± 2,4

4. Conclusões

O principal objetivo deste trabalho foi o de validar o experimento, por meio do uso de uma célula eletroquímica de fácil confecção e uma montagem instrumental simples, possibilitando inferir em potenciais aplicações ex-situ. A aplicação de carga em água resultou em um maior grau de migração dos contaminantes quando comparado à solução com a presença de solo. O fenol apresentou uma maior mobilidade sob a ação do campo se comparados com a atrazina. Embora a eficiência dos processos eletrocinéticos seja dependente do tipo de espécie a ser migrada e, principalmente, do meio em que o contaminante interage, os resultados obtidos em ensaios realizados nesta célula laboratorial confirmam o potencial do uso de técnicas eletroquímicas, se não para uma completa remoção, como um processo coadjuvante de remediação ou purificação de meio líquidos ou solução do solo.

Agradecimentos

Ao CNPq e Embrapa por recursos disponibilizados.

Referências

- ACAR, Y.B.; ALSHAWABKEH, A. N. Principles of Electrokinetic Remediation. *Environmental Science Technology*. v.27, n. 13. p.2638-2647, 1993.
- ALMEIDA, M.S.S. Estudo dos efeitos da remediação eletrocinética em um solo contaminado por hidrocarbonetos. 2010, 113p. Trabalho de Formatura, Universidade Federal do Rio de Janeiro, UFRJ, Rio de Janeiro, 2010.
- ASSIS, O.B.G.; SILVA, E.R. The use of electrochemical techniques for ceramic filtration medium cleaning. *Materials Science Forum*, Aedermannsdorf .v. 498, p. 464-469, 2005
- CROCKFORD, H. D. Fundamentos de Físico-química. 1a ed. Rio de Janeiro: Editora LTC. 1977. 382p.
- DELGADO A.V.; GONZÁLEZ-CABALLERO, F.; HUNTER, R.J.; KOOPAL, L.K.; LYKLEMA, J. Measurement and interpretation of electrokinetic phenomena. *Journal of Colloid and Interface Science*, v.309, n. 2, p.194–224, 2007.
- GALE, R.W.; LI, H.; ACAR, Y. B. Soil Decontamination Using Electrokinetic Processing. In: *Environmental Oriented Electrochemistry. Studies in Environmental Sciences*, v. 59. (SEQUEIRA, C.A.C. ed.), Elsevier. Amsterdam. 1994. pp. 601-654.
- SANTOS, J.A.N. Uso de métodos eléctricos para aceleração da consolidação em solos finos argilosos. 2012. 121p. Dissertação. (Mestrado Integrado em Engenharia Civil) - Universidade Técnica de Lisboa, UTL. Lisboa, 2012.
- SILVA, E.R.; ASSIS, O.B.G. Avaliação de Técnica Eletroquímica na Remoção de Resíduos Orgânicos em Água em Escala de Laboratório. *Engenharia Sanitária e Ambiental*, R. Janeiro, v. 9, n.3, p. 193-196, 2004.
- SILVA, E.R. Uso de Técnicas de Eletroosmose para Purificação de Sistemas Particulados. 2001, 89p. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Universidade de São Paulo, USP, São Carlos, 2001.



DESENVOLVIMENTO DE UM ELETRODO APLICADO AO BIOSSENSOR DO NARIZ ELETRÔNICO VIA TÉCNICA DE PLASMA

R.K. Hayashi^{1,3}, P.S. de P. Herrmann-Júnior², F.M. Araujo-Moreira^{1,3}, L.A. Colnago³

- (1) Universidade Federal de São Carlos, UFSCar, Rodovia Washington Luís km 235, 13565-905, São Carlos, SP, RKHayashi@sabo.com.br, faraujo@df.ufscar.br
(2) Embrapa Labex Europa, Institute of Bio-Goescience 2, 52428, Jülich, Alemanha, p.herrmann@fz-juelich.de
(3) Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária, Rua XV de novembro 1452, 13560-970, São Carlos, SP, luiz.colnago@embrapa.br

Resumo: Um dos vários desafios da biotecnologia está relacionado a desenvolver sensores e/ou biossensores que sejam sensíveis, reprodutíveis, repetíveis e, em algumas de suas aplicações, serem baratos e descartáveis para monitorar o amadurecimento de frutas. O biossensor em estudo é um dispositivo especial para detectar e medir uma quantidade muito pequena de odor. O modelo atual de construção do biossensor utiliza um filme transparente de politereftalato de etileno (PET) ou papel vegetal, impresso um eletrodo de grafite (geometria de grade) e recoberto com um filme condutor de polianilina (PANI) no estado de oxidação esmeraldina, dopado com ácido clorídrico (HCl). Nesse trabalho é apresentada uma nova solução para produzir um biossensor barato e descartável. A técnica escolhida é a técnica de plasma, visto ser o plasma uma tecnologia inovadora que pode ser usada em diferentes aplicações nas quais mudanças superficiais são as características fundamentais para obter a resposta desejada. A tecnologia de plasma permite diversas modificações superficiais como: limpeza, funcionalização, decapagem e revestimento superficial que será utilizado para desenvolver o novo biossensor a ser aplicado no nariz eletrônico.

Palavras-chave: biossensor, barato e descartável, eletrodo de grade, técnica de plasma, nariz eletrônico.

PLASMA TECHNIQUE FOR DEVELOPMENT OF ELECTRODE APPLIED TO E-NOSE'S BIOSENSOR

Abstract: One of the many challenges of biotechnology is related to develop sensors and/or biosensor sensitive, reproducible, repeatable on some applications, cheap and disposable to monitoring fruit ripeness. Biosensor proposed is a special device for detecting and measuring very small quantities of odor. The current model to produce biosensor is made of polyethylene terephthalate (PET) film or vegetal paper substrate with a graphite electrode printed in a special template line patterning and coated with conducting polyaniline (PANI) film with oxidation state of emeraldine doped with chloridric acid (HCl). This paper presents a new technique to manufacture a cheap and disposable biosensor. The plasma technique was adopted for this development because the plasma technique is a novel technology to change surface properties. Plasma technology offers several solutions as cleaning, activation, etching and coating that could be applied for the development of new e-nose biosensors.

Keywords: biosensor, disposable biosensor; cheap biosensor, line patterning electrode, plasma technique, e-nose.

1. Introdução

O nariz eletrônico é utilizado para medir compostos voláteis que interferem no aroma/odor. O aroma é devido a dezenas ou centenas de substâncias voláteis, representantes de várias classes químicas, com diferentes propriedades físico-químicas. O primeiro sistema de multi-sensores designado para análise de aromas, o nariz eletrônico, foi introduzido no começo da década de 80 e desenvolvido há duas décadas. O *e-nose* foi inspirado pelo sistema biológico olfatório, compreendendo receptores não específicos (sensores) e uma rede neural para processamento dos dados. O objeto da pesquisa é o desenvolvimento destes receptores sensíveis a voláteis também conhecidos como biossensores que nada mais são dispositivos para detectar e medir quantidades muito pequenas, ou alterações, em uma substância química (HERRMANN Jr. et al., 2007; PALLÁS-ARENY et al., 2000; FRADEN, 2003; COOPER et al., 2004). Uma das oportunidades de aplicação do nariz eletrônico é o monitoramento do amadurecimento das frutas, tanto no processo de produção como durante o seu armazenamento para aumentar e garantir a qualidade do produto (GÓMES et al., 2008; PATHANGE et al., 2006).

Um desafio da biotecnologia é desenvolver um biossensor barato e descartável a ser utilizado no reconhecimento do estado de maturação das frutas. As principais tecnologias utilizadas para o reconhecimento de odores são: espectrometria no infravermelho; cromatografia gasosa e espectrometria de massa, que apesar de eficazes, são de alto custo. Os biossensores discretos de estado sólido são os mais baratos. Um exemplo é um aparato simples de grade condutiva dopada com um filme sensível bioquimicamente, como por exemplo, um polímero condutor

construído sobre um substrato comum no mercado e de baixo custo, como o papel vegetal ou filme de transparência (HERRMANN Jr. et al., 2006; STEFFENS et al., 2009).

Para o desenvolvimento de um biossensor é importante entender o princípio de amadurecimento das frutas: receptores especiais nas células vegetais se prendem ao etileno. Os primeiros genes vegetais conhecidos e envolvidos nesse processo, ETR1 e CTR1, foram identificados em 1993. Eles impedem a ativação dos genes da maturação até que o etileno seja produzido via oxidação dos lipídeos e, quando isso acontece, o ETR1 e o CTR1 se inativam, o que provoca uma reação em cascata que finalmente prende outros genes que produzem várias enzimas: pectinase, para quebrar as paredes celulares e tornar a fruta mais macia, amilase para converter carboidratos em açúcares simples tornando a fruta mais doce e hidrolase, para reduzir a quantidade de clorofila da fruta, mudando sua cor (KENDRICK, 2012).

O presente trabalho propõe um método alternativo para produção de biossensores baratos e descartáveis. Para compô-lo, foi escolhida a técnica de plasma, que pode ser usada em diferentes aplicações onde as mudanças superficiais são características fundamentais para obter-se a resposta desejada. A tecnologia de plasma permite diversas modificações superficiais como: limpeza, funcionalização, decapagem e revestimento superficial (D'AGOSTINO, 1990).

A física de superfície, por intermédio da utilização das técnicas de plasma vem se mostrando promissora em função das novas propriedades obtidas da superfície do material (HASUDA, 1995). É sabido que qualquer substância pode existir em três estados: sólido, líquido e gasoso, cujo exemplo clássico é a água que pode ser gelo, líquido e vapor. Plasma é um estado físico completamente distinto que manifesta todo um conjunto de propriedades importantes e mesmo extraordinárias. Diferentemente dos demais estados da matéria, sólido, líquido e gasoso, a matéria no estado de plasma, nada mais é que um gás ionizado constituído de elétrons livres, íons e átomos neutros, em proporções variadas e que apresenta um comportamento coletivo. Dentre as várias técnicas de modificação superficial via plasma, vamos pesquisar o revestimento *sputtering* para o desenvolvimento do eletrodo e a funcionalização *etching* para a dopagem do biossensor.

- Plasma *sputtering*: Método de deposição de filmes baseado na erosão de um material pelo ataque de espécies do plasma.
- Plasma *etching* or PECVD “Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition”: Exige o estabelecimento de plasmas a partir de compostos orgânicos / inorgânicos ou metálicos. Amostra é embebida no plasma - todas as superfícies são tratadas simultaneamente.

2. Materiais e Métodos

O método adotado foi o hipotético-dedutivo. Os seguintes materiais e procedimentos foram utilizados para esse experimento:

2.1. Delineamento experimental

Tabela 1. Comparativo das condições de regulação equipamento de plasma *sputtering* x *etching*.

Variáveis:	Condições:	
	Plasma <i>Sputtering</i> Edward	Plasma <i>Etching</i> Diener
Potência	50W - 90W eletrodo superior	150W eletrodo inferior
Tensão / Frequência	600V / 60Hz	800V / 13,56MHz
Tempo	10 - 60 minutos	90 minutos
Pressão fundo	0,13x10 ⁻³ Bar	1,5x10 ⁻² Torr
Pressão diferencial	N/A	6,5x10 ⁻² Torr
Alvo	lâmina de ouro 0,5mm	pastilha de PANI
Gás precursor	atmosférico	nitrogênio
Distância eletrodos	25 - 50mm	50mm

Para o desenvolvimento das trilhas do biossensor foi utilizado o equipamento de plasma *sputtering* da empresa Edwards com Câmara de 2,5 litros (Figura 1a) e o equipamento de plasma *etching* Diener com câmara de 8 litros (Figura 1b) para o desenvolvimento do filme fino de PANI.

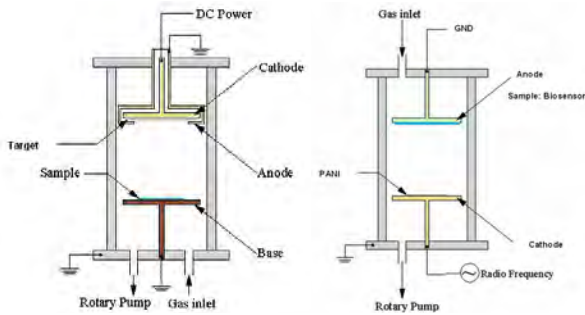


Figura 1. Esquema da câmara de plasma *sputtering* (esquerda) e *etching* PECVD (direita).

- A primeira etapa do desenvolvimento foi ajustar o aparato do equipamento de plasma para podermos bombardear a pastilha de PANI via catodo (pulverização) visando à dissociação da molécula de PANI e posterior formação de filme fino no anodo utilizando gás precursor nitrogênio (figura 4a). Os terminais do biossensor foram protegidos (destacado circulo azul - figura 4b) para evitar mau contato com os soquetes do nariz eletrônico.



Figura 4. (a) Montagem do aparato do equipamento de plasma com o biossensor acoplado na parte superior anodo, (b) Detalhe do filme de PANI - superfície esbranquiçada sobre o biossensor.

- A segunda etapa do desenvolvimento foi ajustar os parâmetros de processo para dissociar a molécula de PANI. Com radio frequência 13,56 MHz, potência de 150W e pressão de $6,5 \times 10^{-2}$ Torr, foi possível criar o plasma e quebrar a molécula de PANI conforme figura 3b. Demais parâmetros do equipamento de plasma vide tabela 01 acima.

- A terceira etapa do desenvolvimento foi a dopagem com HCl 1,0 molar para ativar a PANI na forma esmeraldina. Neste teste, foi possível detectar a presença de filme fino de PANI sobre os eletrodos, contudo não na configuração esmeraldina. O critério de falha adotado foi a resistividade entre os terminais do biossensor. Os valores encontrados foram acima de 40Mohms.

- A quarta etapa do desenvolvimento seria a avaliação do desempenho do biossensor no nariz eletrônico, contudo com o resultado não positivo até o momento, esta etapa não foi realizada.

Resultados Obtidos: Houve a polimerização de filme fino de PANI sobre o eletrodo do biossensor, contudo não apresentou condutividade após a dopagem com HCl 1,0 molar.

4. Conclusões

A técnica de plasma via *sputtering* para a preparação do eletrodo mostrou uma solução alternativa, contudo a técnica de plasma via *etching* para a polimerização do filme fino de PANI não apresentou bons resultados. No processo de plasma, é aplicado um campo elétrico dentro da câmara para dissociar a molécula de PANI e posteriormente a polimerização da mesma na superfície do substrato de PET. Neste método, após a dissociação da PANI via processo de plasma ainda não foi possível reverter à molécula da PANI a estrutura esmeraldina.

Agradecimentos

A Embrapa Instrumentação por ter me acolhido como um doutorando no desenvolvimento de um biossensor. A UFSCar pela oportunidade de participar do PPG-Biotec e a Sabó por me dar condições para me dedicar a este empreendimento.

Referências

- COOPER, J.; CASS, T.; Biosensors a Practical Approach, London: Oxford University Press, Cap. 3, 2004, 240p.
- D'AGOSTINO, R.; Plasma Deposition Treatment and Etching of Polymers, USA, Academic Press, 1990, 429 p.
- FRADEN, J.; Handbook of Modern Sensors Physics, Designs and Applications, California: AIP Press, Cap. 18, 2003. 589p.
- GÓMEZ, A.H.; WANG, J.; HU, G.; PEREIRA, A.G.; Monitoring storage shelf life of tomato using electronic nose technique. Journal of Food Engineering, Essex, v. 85, p. 625-631, 2008.
- HASUDA, H.; Plasma Polymerization, USA, Academic Press, 1995, 432p.
- HERRMANN JR., P.S.P.; VENANCIO, E.C.; MATTOSO, L.H.C.; MACDIARMID, A.G.; Aplicação da técnica de formação de trilhas com grafite e polímeros, nanofibras, e oligômeros condutores para obtenção de sensores descartáveis. São Carlos, Embrapa Instrumentação, p.29, 2006.
- HERRMANN, JR., P.S.P.; FRANCO, H.J.A.; GARCIA, A.H.S.; TORRE NETO, A.; RABELLO, L.M., CRUVINEL, P.E.; Sistema eletrônico para leitura e aquisição de dados de sensores descartáveis, aplicáveis à detecção de voláteis, desenvolvido com filmes finos de poli-anilinas condutoras. São Carlos, Embrapa Instrumentação, 2007, 3p.
- KENDRICK, M.; Como as frutas ficam maduras, Scientific American Brasil, Editora Segmento, 2012.
- PALLÁS-ARENY; R.; WEBSTER, J.G.; Sensors and Signal Conditioning, Canada: A Wiley-Interscience Publication, Cap. 1, 2, 4, 6 e 9, 2000, 587p.
- PATHANGE, L.P.; MALLIKARJUNAN, P.; MARINI, R.P.; O'KEEFE, S.; VAUGHAN, D.; Non-destructive evaluation of apple maturity using an electronic nose system. Journal of Food Engineering, Essex, v. 77, p. 1019-1023, 2006.
- STEFFENS, C.; MANZOLI, A.; FRANCHESCHI, E.; CORAZZA, M.L., CORAZZA, F.C.; OLIVEIRA, J.V.; HERRMANN JR.; P.S.P., Low cost sensors developed on paper patterning with graphite and polyaniline coating with supercritical CO₂. Synthetic Material, Lausanne, v. 159, n. 21-22, p. 2329-2332, 2009.



ARQUITETURA DE UMA PLATAFORMA SENSORIAL PARA MONITORAMENTO IN SITU DO CONFORTO TÉRMICO EM ÁREAS RURAIS

M.H.K. Sampaio¹, A.N. Carvalho¹, E.S.S. Andrade¹, O.A. Chase¹, J.F. Almeida¹, C.T.C. Junior²

(1) Universidade Federal Rural da Amazônia, UFRA, Avenida Presidente Tancredo Neves, 2501, 66077-830, Belém, PA, marcos.sampaio@ufra.edu.br, andre.carvalho@ufra.edu.br, edson.andrade@ufra.edu.br, otavio.chase@ufra.edu.br, felipe.almeida@ufra.edu.br

(2) Universidade Federal do Pará, UFPA, Avenida Augusto Corrêa, 01, 66075-110, Belém, PA, cartav@ufpa.br

Resumo: Esta pesquisa apresenta uma plataforma sensorial que foi desenvolvida através da integração dos sensores de temperatura e umidade relativa do ar para monitorar ecossistemas, cujo objetivo é caracterizar o conforto térmico de ambientes rurais. A plataforma conta com um sistema especialista que processa o índice de temperatura e umidade (ITU) para detectar as condições térmicas que podem resultar no alerta de risco ou segurança ao conforto térmico para a saúde humana e animal. Esta plataforma é considerada uma boa solução de baixo custo para o monitoramento térmico in situ de ambientes rurais.

Palavras-chave: monitoramento ambiental, ambiente rural, índice de temperatura e umidade, sistema de aquisição de dados, integração de sistemas.

SENSORY PLATFORM ARCHITECTURE FOR IN SITU MONITORING THE THERMAL COMFORT IN RURAL ENVIRONMENTS

Abstract: This research presents an in situ sensory platform developed through the integration of air temperature and relative humidity sensors on an ecosystem in order to obtain some thermal characteristic of the Rural Environments. This sensory platform contains an expert system to detect the behaviors of environmental variables that result in risk or without risk alert to the thermal comfort for human and animal health. For this, the expert system analyses the environmental thermal conditions of the UFRA University, through temperature and humidity index (THI). Therefore, this platform is considered as a good low cost solution for thermal monitoring, which is based on in situ measurement technologies for rural environments.

Keywords: environmental monitoring, rural environment, temperature and humidity index, data acquisition systems, system integration.

1. Introduction

The characterization of the thermal comfort of an environment has two main objectives: to identify the dominant climatic behavior of a region, and develop care strategies for human and animal health, based on information of the temperature and relative humidity, because these environmental variables are critical for welfare and survival.

The focus is on a rural area in Pará, Brazil, located about 10 km east of the city of Belem and containing the main campus of the Amazonian Federal Rural University (UFRA). The regional economy is based on agriculture, including livestock production and farming (e.g. rice, cocoa, beans). The study area has many rural workers, in addition to educators and students. This work aimed to develop a sensory platform for study the thermal comfort in UFRA area, through temperature and humidity index (THI). Expert systems that can characterize weather conditions automatically are especially important in emerging population centers, such as this one in Pará, because they lack historical records of environmental conditions that could be used for traditional pattern recognition.

Previous research related to environmental monitoring of rural areas include humidity sensor networks for forests (SHINGHAL et al., 2011), and the use of wireless sensor networks (WSN) for evaluation of animal health in closed shelters (BHAVSAR and AROLKAR, 2012).

The distinctive feature of the proposed work is to develop an architecture of an IN SITU sensory platform that integrates the knowledge of agricultural systems, computing systems, expert systems and the environmental systems in a single study; to present an integrated solution. We present our findings by providing an overview of the complete thermal discomfort system. We hope that our work encourages others to develop similar highly integrated systems for other types of ecosystem applications.

2. Materials and Methods

2.1. In situ sensory platform architecture and project

The Figure 1 shows the sensory platform (the board has dimensions with approximately 4.5 centimeters per 4.5 centimeters) developed in this work senses and logs climate variables and analyses them simultaneously. The acquired data estimates Temperature and Humidity Index (THI) and sends messages of risk or safety to a communication network. The plastic case is rated at IP56 (International Protecting Code) and provides thermal protection and mechanical shock absorption.



Figure 1. Sensory platform architecture fixed to a tree, in a height of 1.5 meters from the floor.

The SHT75 is a 14 bits digital high precision sensor of temperature and humidity, with digital data output (2-wire interface), which covers the dynamic range of -40°C to 125°C for the temperature, and 0 to 100% for the relative humidity.

The Zigbee (IEEE 802.15.4) module (see Figure 4) transmits the acquired data by wireless communication. This micro transceiver operates at 2.4 GHz in bidirectional mode and at half-duplex encrypted channel of data flow, and can reach up to 500 meters in open environments. The Li-Ion (Lithium-Ion) battery produces 5 Volts and current load with 8,400 milli-amperes per hour (mAh). The sensor captures information 3 times per day. With this, the platform is autonomous power for about four months, and then only need three recharges during the year. The battery takes six hours to recharge.

The embedded computer that manage all devices of the sensory platform is a 8 bits microcontroller PIC18F252, with clock of 20MHz and 2-wire interface port for communicate with the SHT75 Sensor, transmitter (TX) and receiver (RX) serial ports for communicate with the Zigbee module. The microcontroller programmed the state of low power consumption and the supervisory system activates the system through Wake-Up signal from Zigbee communication module daily at 9:00 am, 15:00 pm and 21:00 pm. The platform performs three functions when in enabled state:

- Receives data from sensor SHT75 and performs preliminary analysis;
- Computes the THI by the specialist rules given in table 1;
- Sends messages to the supervisor system that quantifies the risk of thermal comfort to rural workers and livestock.

The sensory platform availability was 350 days of the year 2012 (95.62%), in the 16 days that the system was not available due to training courses or maintenance. The sensory is easy to use. There is only an on/off button, which starts to collect and transmit data when activated by the operator. The supervisory system has intuitive interface with graph generation and analysis of data collected. The training on use of sensory platform last 4 hours; all trained operators had no difficulty to use the equipment.

2.2. Test site at Amazonian

The test site is located at the UFRA campus, near the city of Belém in Pará state, Amazonian region, with north latitude 1°27'34.4"S and west longitude 48°26'03.1"W, an elevation of 10m and a total area of 3.2km², of which only about 3% is built-up. It is in the west equatorial climate. Its estimated 2012 population of students, educators, researchers and rural workers was 6.000. The temperature and humidity index was developed for the US National Weather Service and should be measured and calculated only on external conditions, never in buildings. This index commonly used for the identification of thermal comfort levels in livestock's. The THI is calculated using the following formula (BUFFINGTON et al., 1982):

$$THI = 0.8 \times T + RH \times (T-14.3)/100 + 46.4 \quad (1)$$

In the above formula, the THI refers to the rate of humidity and temperature and is dimensionless; T refers to the temperature measurement in Celsius degrees (°C), and RH refers to the relative humidity of the air measured in percentage (%). The Table 1 shows the ranges of THI and its influence on the thermal comfort of the environment for rural workers and livestock. An individual's sense of thermal comfort is strongest when the heat exchange between the human body and the environment occurs without great effort; work capacity is maximum under these conditions, too. The value of the THI considered threshold between comfort and stress situations, varies according to the authors, but there is unanimity in the view that a THI of 76 is already stressful for high-milk production cows.

Table 1. Levels of thermal comfort for humans and animals

Parameters	Levels of thermal comfort
THI < 74	Adequate thermal comfort.
74 ≤ THI < 79	Warm environment in which to begin the thermal discomfort. This can cause health problems such as reduction in quality of work and life of rural workers.
79 ≤ THI ≤ 84	Very hot environmental conditions, indicating danger and may have serious consequences to the health of rural workers. This implies condition hazard to animals, indicating the need for producers to take precautions to avoid losses in production, especially for confined livestock and must be applied security actions to avoid disastrous losses.
THI > 84	Indicates extremely hot condition with very serious risk to the health of rural workers. This indicates an emergency, it is necessary be taken urgent actions to avoid loss of production.

3. Results and Discussion

In 2012 the average temperature and relative humidity were 27.93°C (82.27°F) and 81.78% respectively (Figure 2). The temperature and relative humidity measured in the university area proved slightly greater between the months of May and October (average of temperature and humidity: 28.32°C and 79.19 %), the thermal discomfort in the UFRA Campus is estimated to have been worst during these months. In the other months of the year the temperature and relative humidity (mean of temperature: 27.7°C and relative humidity average: 83.30 %) are more mild (rarely the temperature is lower than 22°C), on average, being the period from November to February (between years) the months with the lowest average. The temperature and humidity values of the year 2012 have to approximate values of historical data measured by the weather station located at the International Airport of Belém-Pa (9 km distant from UFRA), with north latitude 1°23'05"S and west longitude 48°28'44"W, an elevation of 16m (WEATHERSPARK, 2012).

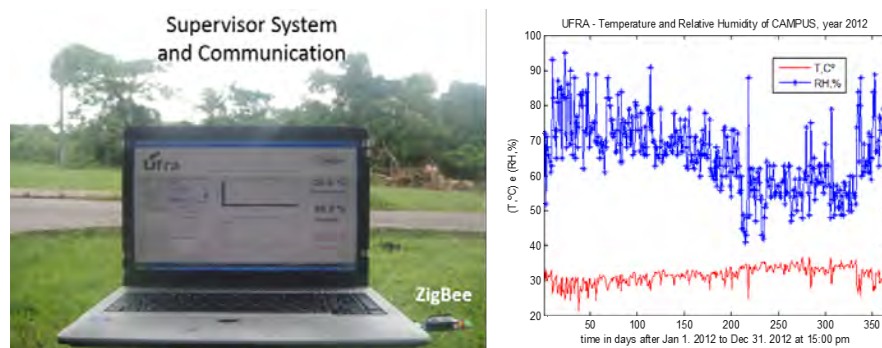


Figure 2. Supervisor shows the evolution of temperature and relative humidity at UFRA in 2012

After processing the data of temperature and relative humidity of the year 2012, with daily measurement on time critical heat at 15:00 hs for determining the THI (Figure 2), the results characterize: the months January-May and November-December with the best thermal comfort, with average of temperature and relative humidity: 30.12°C and 75.35%. With the THI has average: 82.7, minimum: 71.9 and maximum: 85.9. The months with a tendency to decrease in thermal comfort are Jun., Jul., Aug., Sept., and Oct., with average of temperature and relative humidity: 31.57°C and 66.93%, and the THI has average: 82.9, minimum: 75.9 and maximum: 86.3. June and October were periods of especially high thermal discomfort due to increase in temperature and decrease in relative humidity due to precipitation. The risk to the health care of rural workers and livestock is highest during these months. The months between November and May are characterized by lower risk of thermal discomfort.

4. Conclusion

Spatially dense real-time environmental monitoring is critical for protecting people and livestock from the extremes of environmental variability, such as the thermal discomfort we consider here. Furthermore, monitoring builds up an archive of past conditions, which can be both to improve real-time assessment methods and to influence societal decision-making.

Advances for IN SITU monitoring in regions of the Amazon, especially the thermal comfort, provides a significant development in the understanding of climate effects on animals and rural workers, which directly influences the production quality. A better understanding of the interactions between the environment and living beings, reflected in their behavior and welfare, becomes a source of strategies to minimize the effect of climate on them (TOURINHO, 2010). The IN SITU sensory platform with the THI methodology, was satisfactory. The application data and the results of THI assumes values above 75 and below 82 in most of the annual records in UFRA area.

The in situ sensory platform described here can be used to assess the degree of thermal comfort experienced by workers and livestock in a wide variety of settings. This information can be used both to issue alerts, at time when discomfort is high, and to design strategies, such as nutritional plans, that reducing the risk to health and production due to unfavorable weather conditions.

References

- BHAVSAR, A. R., AROLKAR, H. A. Wireless Sensor Networks: a possible solution for animal health issues in rural area of Gujarat. *International Journal of Enterprise Computing and Business Systems – IJECBS*, Vol. 2, Issue 2, July 2012, ISSN (Online): 2230-8849, India, 2012.
- BUFFINGTON, D. E.; COLLIER, R. J.; CANTON, G. H. *Shede management systems to reduce heat stress for dairy cowa*. St. Joseph: American Society of Agricultural Engineers, 1982.
- SHINGHAL, K., NOOR, A., SRIVASTAVA, N., SINGH, R. Intelligent Humidity Sensor for Wireless Sensor Network Agricultural Application. *IJWMN*, Vol. 3, No. 1, February 2011.
- TOURINHO, M.M. Manejo Comunitário: Complexidade Além dos Recursos, A teoria geral dos sistemas (Bertalanffy, 1968) e a teoria dos sistemas sociais (Loomis, 1960) como ferramentas para trabalhar o manejo comunitário dos recursos naturais. XLVI Congresso da Sociedade Brasileira de Economia, Administração e Sociologia Rural. Available in: <<http://www.sober.org.br/palestra/9/766.pdf>>, Access in: 07 oct. 2013.
- WEATHERSPARK. Historical Weather for 2012 in Belém, Brazil. Available in: <<http://weatherspark.com/history/33383/2012/Belem-Para-Brazil>>. Access in: 15 jun. 2014.



EFEITO DO ÁCIDO LINOLEICO CONJUGADO EM CÉLULAS TUMORAIS

R.M. Maria¹, W.F. Altei², T. Venâncio³, A.D. Andricopulo², A.B. Becceneri⁴, M.R. Cominetti⁴, L.A. Colnago¹

- (1) Embrapa Instrumentação, Rua XV de Novembro, 1452, 13560-970, São Carlos, SP, robmmaria@gmail.com, luiz.colnago@embrapa.br
(2) Instituto de Física de São Carlos, IFSC/USP, Avenida Trabalhador São-Carlense, 400, 13560-970, São Carlos, SP, wanaltei@gmail.com, aandrico@ifsc.usp.br
(3) Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia, DQ/CCET/UFSCar, Rodovia Washington Luiz, Km 235, 13565-905, São Carlos, SP, venancio@ufscar.br
(4) Centro de Ciências Biológicas e da Saúde, CCBS/UFSCar, Departamento de Gerontologia, Laboratório de Biologia do Envelhecimento, LABEN, Rodovia Washington Luiz, Km 235, 13565-905, São Carlos, SP, amandabecc@gmail.com, mcominetti@ufscar.br

Resumo: O ácido linoleico conjugado (CLA), um grupo de isômeros do ácido linoleico, é encontrado no leite e na carne de animais ruminantes e apresenta propriedades anticarcinogênicas. Estudou-se o efeito do CLA em duas linhagens de células de câncer de mama, MDA-MB-231 e MCF-7, com a técnica de RMN denominada HR-MAS. As células de câncer de mama, MCF-7 incubadas com 100 μ M CLA tiveram aumento significativo do sinal de acetona. Também se observou que o teor de fosfocolina diminuiu em ambas as linhagens celulares quando tratadas com 100 μ M CLA. Mediante esses resultados e simulação por modelagem molecular propôs-se que o CLA pode atuar inibindo a ação da enzima HMG-CoA redutase (HMGR), de maneira similar as estatinas. Desta forma, pode-se concluir que a inibição da HMGR pelo CLA pode ser uma demonstração do mecanismo bioquímico de sua ação anticarcinogênica, além de suas outras atividades relatadas na literatura.

Palavras-chave: RMN, HR-MAS, células de câncer de mama, CLA, metabolismo.

EFFECT OF CONJUGATED LINOLEIC ACID IN TUMOR CELLS

Abstract: Conjugated linoleic acid (CLA), a group of linoleic acid isomers, is found in milk and meat of ruminant animals, which have anticarcinogenic properties. The effect of CLA in two cell lines of breast cancer, MDA-MB-231 and MCF-7, was studied High Resolution Magic Angle Spinning (HR-MAS) NMR technique. The breast cancer cells, MCF-7 subjected to 100 μ M CLA had a significantly higher acetone signal. It was noted that the content of phosphocholine decreased in both cell lines treated with 100 μ M CLA. Given these results and simulation with molecular modeling we are suggesting that CLA inhibits the enzyme HMG-CoA reductase (HMGR), similar to statins. Therefore, the inhibition of HMGR by CLA may be the biochemical explanation for its anticarcinogenic activities as well as properties reported in the literature.

Keywords: NMR, HR-MAS, breast cancer cell, CLA, metabolism.

1. Introdução

O ácido linoleico conjugado ou CLA (do inglês, *conjugated linoleic acid*) é uma mistura de isômeros posicionais e geométricos do ácido linoleico, C 18:2, *cis*-9, *cis*-12. O CLA tem o mesmo comprimento de cadeia que o ácido linoleico (C18), no entanto, no CLA as duplas ligações são conjugadas, sem a separação pelo grupo metileno, como ocorre no ácido linoleico. O CLA é encontrado na natureza na carne de animais ruminantes, bem como no leite e seus derivados e tem potenciais efeitos benéficos na saúde humana, entre eles, a possível ação contra alguns tipos de tumores (TANAKA, 2005).

Apesar do grande progresso no diagnóstico precoce do câncer e do aprimoramento nas terapêuticas utilizadas, esta doença ainda é considerada devastadora com alto índice de mortalidade (INCA, 2013). Dessa forma, a abordagem sobre essa questão e ferramentas para diagnósticos tornam-se imprescindíveis. Uma área de grande interesse na pesquisa médica e bioquímica tem sido a análise dos metabólitos envolvidos no processo tumoral, já que consiste em uma forma de análise dos processos celulares em geral. Esta área de pesquisa tem como objetivo o desenvolvimento de novos métodos de análise laboratorial, contribuindo tanto para o prognóstico precoce quanto o monitoramento preciso da terapêutica, pois a regulação metabólica está altamente intrincada com a progressão tumoral (MERZ; SERKOVA, 2009).

Dentre estas ferramentas de análise de metabólitos, a espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (RMN) vem se tornando uma técnica de grande destaque, pois fornece informações das condições fisiológicas e

bioquímicas tanto *in vitro* quanto *in vivo* (MERZ; SERKOVA, 2009). Assim, a técnica de RMN em alta resolução usando rotação no ângulo mágico HR-MAS (*High Resolution Magic Angle Spinning*) foi utilizada neste trabalho para estudar principalmente o metabolismo de células intactas de câncer de mama submetidas ao CLA.

2. Materiais e Métodos

Neste trabalho foram analisadas duas linhagens celulares de câncer de mama, a MCF-7 e a MDA-MB-231, Figura 1. A linhagem MCF-7 possui diversas características de um epitélio mamário diferenciado, incluindo a habilidade de processar o estradiol por meio de receptores de estrogênio citoplasmático (ER⁺) e capacidade de formação de nódulos. A linhagem MDA-MB-231, por sua vez, não possui receptores de estrogênio (ER⁻) e se apresenta pouco diferenciada, isto é, não forma nódulos (MEADOWS et al., 2008).

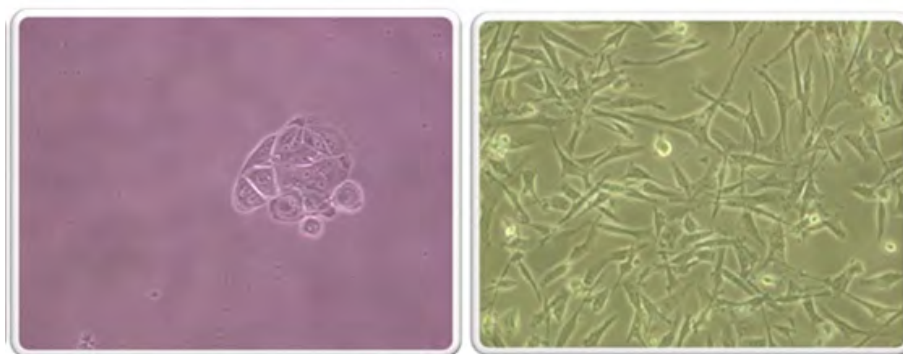


Figura 1. Imagens microscópicas das células de câncer de mama com receptores de estrogênio, MCF-7 (esquerda) e células de câncer de mama sem receptores de estrogênio, MDA-MB-231 (direita).

As análises de HR-MAS foram realizadas em uma sonda dual ¹H/¹³C HR-MAS, no espectrômetro DRX 400 BRUKER de 9,4 Tesla (400,21 MHz para a frequência do hidrogênio) a uma temperatura de 23°C, com detecção inversa e gradiente de campo na coordenada z. A rotação da amostra foi de 5 KHz. Para a identificação dos metabólitos, as células intactas de câncer de mama foram analisadas com técnicas bidimensionais, tais como: COSY (*Correlation spectroscopy*), HSQC (*Heteronuclear single-quantum correlation spectroscopy*) e HMBC (*Heteronuclear multiple bond correlation spectroscopy*). Foram utilizadas as bases de dados online HMDB, *Madison Metabolomics*, KEGG *Metabolic Pathways* e a SMPDB para auxiliar na identificação dos metabólitos celulares e a correlação com as vias metabólicas.

3. Resultados e Discussão

A análise dos metabólitos foi realizada também com as células MCF-10A (células epiteliais não tumorigênicas), sendo utilizada neste trabalho como padrão de células saudáveis. Observou-se que o perfil metabólico das células MCF-10A não apresentou o sinal referente à fosfocolina, bem como a presença do sinal da acetona. Na Figura 2, está apresentada a quantidade relativa de acetona presente nos espectros de HR-MAS das células de câncer de mama, MCF-7 e MDA-MB-231, submetidas a 100 μM de CLA.

Quando as células MCF-7 foram cultivadas na presença de 100 μM de CLA, o nível de acetona aumentou significativamente. Observou-se que as células de câncer de mama, MCF-7, submetidas a 100 μM CLA, tiveram um aumento significativo do valor médio dos sinais da acetona em 90% ± 12,75%. Os espectros das células MDA-MB-231 submetidas ao CLA não apresentaram aumento da concentração de acetona. Ao contrário, apresentaram uma diminuição do sinal da acetona na presença do CLA.

As análises dos espectros de HR-MAS de ambas as linhagens demonstraram que os sinais de fosfocolina diminuíram com a adição do CLA, Figura 3. Os resultados mostraram que houve a diminuição do valor médio dos sinais de fosfocolina em 32.5 ± 19.13% nas células MCF-7 quando submetidas a 100 μM CLA. Os resultados reportaram também que este mesmo metabólito teve a diminuição de 33.5 ± 12.47% nas células MDA-MB-231 quando submetidas à mesma concentração do CLA. Considerando a fosfocolina como um biomarcador tumoral e sendo envolvido com a malignidade da doença (ELIYAHU et al., 2007), os resultados obtidos neste trabalho podem sugerir um efeito positivo do CLA nas células de câncer de mama analisadas. No nível mais amplo do metabolismo lipídico de membrana, as células devem coordenar os níveis de colesterol e fosfolípidios, já que há forte evidência indicando que estes estão em um controle recíproco positivo (NOHTURFFT; ZHANG, 2009). Assim como se observou uma redução da fosfocolina encontrada nas células analisadas, também poderia se supor que o colesterol decresceu com o uso do CLA.

Isto pode ser avaliado pelo fato que os ácidos graxos poliinsaturados (PUFAs) são potentes inibidores da HMG-CoA redutase, que é uma enzima limitante na biossíntese do colesterol (NOTARNICOLA et al., 2010). Consequentemente, como o CLA é um ácido graxo de cadeia longa, poderia também inibir a HMG-CoA redutase. Desta forma, o CLA impediria a conversão do HMG-CoA a mevalonato, interferindo na síntese do colesterol. Esta

ação pode causar o bloqueio na via de biossíntese do colesterol, resultando assim em acúmulo de acetil-CoA, que pode se converter, após várias etapas, em acetoacetato, podendo ser reduzido para D- β -hidroxibutirato pela ação da enzima β -hidroxibutirato dehidrogenase ou sofrer decarboxilação espontânea, produzindo acetona. A inibição da enzima HMG-CoA redutase pelo CLA causa mudanças na via metabólica para o acúmulo do acetil-CoA, consequentemente reduzindo a síntese do colesterol.

Estudos têm demonstrado que a inibição da síntese do colesterol tem levado à redução dos níveis de fosfolípidios (NOHTURFFT; ZHANG, 2009). Isto porque se demonstrou que a redução da síntese do colesterol altera a função da enzima citidiltransferase fosfocolina (CCT/CTP), resultando na redução dos níveis de produção da fosfocolina (YOSHIMUNE et al., 1995). Esta informação pode explicar os resultados obtidos nas análises da concentração de fosfocolina em ambas as linhagens estudadas. Os resultados obtidos neste trabalho são consistentes com estes estudos prévios, pois os níveis de fosfocolina sofreram redução nos dois tipos celulares, MCF-7 e MDA-MB-231, após a suplementação com o CLA.

A fosfatidilcolina, envolvida no ciclo dos metabólitos de colina, é um ativador alostérico da enzima D- β hidroxibutirato dehidrogenase (PROTEIN KNOWLEDGEBASE, 2013), a qual atua na conversão do acetoacetato para hidroxibutirato. Na ausência ou em baixas concentrações deste modulador alostérico, a enzima D- β -hidroxibutirato dehidrogenase não atua sobre o acetoacetato e a via bioquímica é direcionada para a produção da acetona. Esta hipótese explica o motivo de as células MCF-7 produzirem acetona em detrimento ao hidroxibutirato, quando tratadas com CLA.

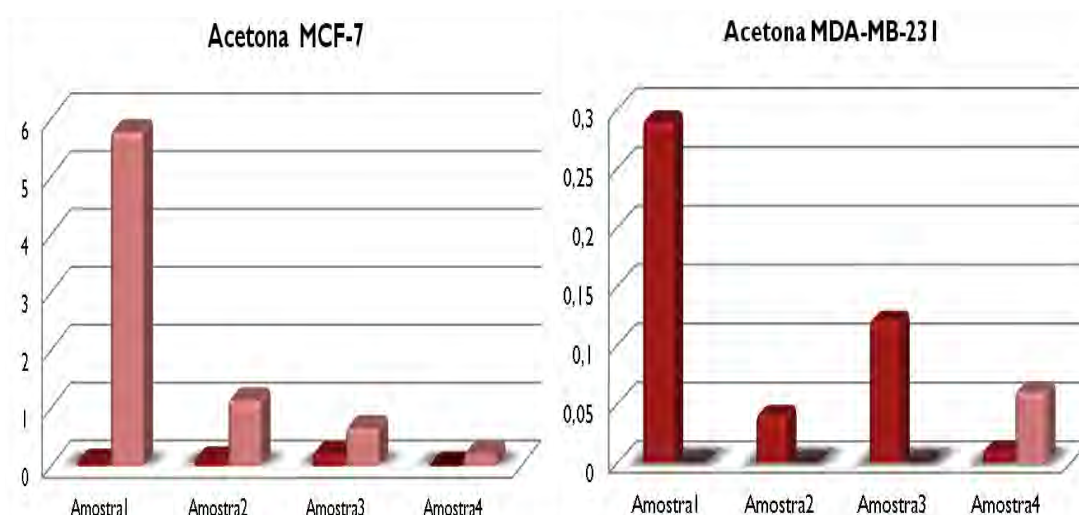


Figura 2. Quantidade relativa da acetona presente no espectro de HR- MAS das células MCF-7 MDA-MB-231, respectivamente. Células controle em vermelho escuro e submetidas ao CLA (100 μ M) em vermelho claro.

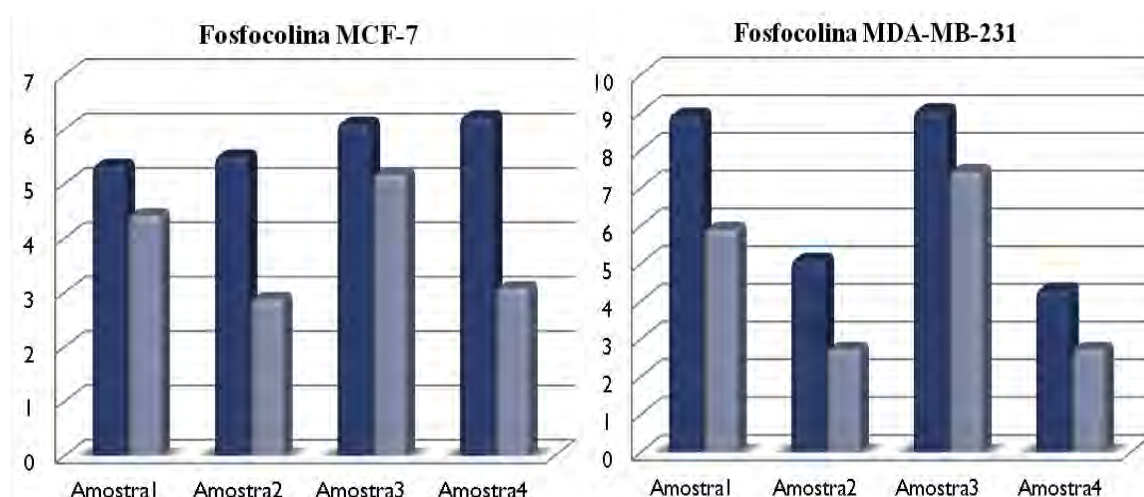


Figura 3. Quantidade relativa da fosfocolina presente no espectro de HR- MAS das células MCF-7 e MDA-MB-231, respectivamente. Células controle em azul escuro e submetidas ao CLA (100 μ M) em azul claro.

4. Conclusões

A técnica de HR-MAS mostrou ser uma ferramenta útil para identificação e quantificação do perfil metabólico das células de câncer de mama. Com os dados de HR-MAS demonstrou-se que o CLA alterou significativamente o perfil metabólico das duas linhagens celulares, com o aumento da produção de acetona na células MCF-7 e redução da fosfocolina em ambas as células, levantando a hipótese de que o CLA pode estar inibindo a enzima HMG-CoA redutase, de maneira similar as estatinas.

Agradecimentos

Este trabalho teve o suporte financeiro da FAPESP (2009/17846-4 e 2013/05128-5) e do CNPq.

Referências

- TANAKA, K. Occurrence of conjugated linoleic acid in ruminant products and its physiological functions. *Animal Science Journal*, v.76, p. 291-303, 2005.
- INSTITUTO NACIONAL DO CÂNCER. Estatísticas do câncer. Vigilância do câncer e fatores de risco. Incidência 2012. Disponível em: < <http://www.inca.gov.br/estimativa/2012/>>. Acesso em: 20 jun.2013.
- MERZ, A.L.; SERKOVA, N.J. Use of nuclear magnetic resonance-based metabolomics in detecting drug resistance in cancer. *Biomark Medicine*, v. 3, n. 3, p. 289-306, 2009.
- MEADOWS, A.L.; KONG, B.; BERDICHEVSKY, M.; ROY, S.; ROSIVA, R. BLANCH, H.W.; CLARK, D.S. Metabolic and morphological differences between rapidly proliferating cancerous and normal breast epithelial cells. *Biotechnology*, v. 24, p. 334-341, 2008.
- ELIYAHU, G.; KREIZMAN, T.; DEGANI, H. Phosphocholine as a biomarker of breast cancer: Molecular and biochemical studies. *International Journal of Cancer*, v. 120, n. 8, p. 1721-1730, 2007.
- NOHTURFT, A.; ZHANG, C. Coordination of lipid metabolism in membrane biogenesis. *Annual Review of Cell and Developmental Biology*, v. 25, p. 539-566, 2009.
- Notarnicola, M.; Messa, C.; Refolo, M. G.; Tutino, V.; Miccolis, A.; Caruso, M. G. Polyunsaturated fatty acids reduce fatty acid synthase and hydroxy-methyl-glutaryl coA-reductase gene expression and promote apoptosis in hepG2 cell line. *Lipids in Health and Disease*, v. 9, p.1-8, 2010.
- YOSHIMUNE, S.; HOUWELING, M.; ZHA, X.; TABAS, I. Stimulation of CTP: Phosphocholine Cytidyltransferase by free cholesterol loading of macrophages involves signaling through protein dephosphorylation. *The Journal of Biological Chemistry*, v. 270, p. 29894-29903, 1995.
- PROTEIN KNOWLEDGEBASE 2002-2013. Disponível em: <<http://www.uniprot.org/uniprot/Q02338>>. Acesso em : 10 mar.2013.



FLUORESCÊNCIA 3D DE SÓLIDOS: EFEITO DA CONCENTRAÇÃO E REABSORÇÃO

S. Mounier¹, R. Redon¹, G. Nicolodelli², M. Gobato², D.M.B.P. Milori²

(1) Laboratoire PROTEE, Université de Toulon, BP 20132, 83957, La garde, France, mounier@univ-tln.fr, roland.redon@gmail.com

(2) Embrapa Instrumentation, Rua XV de Novembro, 1452, CEP 13560-970 São Carlos, SP, gunicolodelli@hotmail.com, debora.milori@embrapa.br

Resumo: A fluorescência 3D é uma ferramenta muito utilizada no meio ambiente para estudar a matéria orgânica dissolvida. Apesar dos modelos de fluorescência em meio líquido serem bem conhecidos e permitirem uma caracterização precisa, isso não pode ser afirmado para a fluorescência dos sólidos. Este trabalho tem como objetivo o estudo da fluorescência do triptofano (TRP) e da fluoresceína, uma molécula cujo comportamento da fluorescência é bem conhecido e altamente fluorescente em líquidos, porém nunca estudada na fase sólida. Pastilhas de TRP e de fluoresceína foram preparadas com matriz de ácido bórico e estudadas utilizando fluorescência 3D, fluorescência induzida por laser (FIL) e reflectância. Foi obtida uma curva da intensidade de fluorescência com a concentração para ambas moléculas no estado líquido, para comparar o comportamento dessas nas matrizes água e ácido bórico. Os resultados mostraram que no líquido a curva de fluorescência pode ser ajustada com modelo físico. Para as medidas de fluorescência 3D em sólidos, a fluoresceína mostrou resposta em qualquer teor, enquanto no TRP mostrou uma resposta linear para os teores baixos e uma saturação para os altos níveis. Já para as medidas de FIL verificamos um decréscimo da intensidade do sinal para a fluoresceína e uma reta linear sem saturação para o TRP. A conclusão deste trabalho é que um modelo físico deve ser desenvolvido para entender o comportamento do TRP tanto para a FIL, como para a fluorescência 3D. Além disso, os resultados mostram que a fluoresceína não apresenta uma resposta de fluorescência tão eficiente para ambas as técnicas FIL e espectroscopia de fluorescência 3D.

Palavras-chave: fluorescência, sólido, triptofano, fluoresceína.

3D FLUORESCENCE OF SOLIDS: EFFECT OF CONCENTRATION AND REABSORPTION

Abstract: The 3D fluorescence is a widely tool used among environmental studies to watch and dissolved organic matter. If the models of fluorescence in liquid medium is well known and allows a thin characterization, it is not the same for the fluorescence of solids. This paper propose the systematical study of tryptophan fluorescence and of the fluorescein as there are respectively a molecule that is found in previous studies, and a high fluorescent molecule in liquids but not yet studied in solids. Therefore, powder and pellets of tryptophan and fluorescein were made with boric acid and 3D fluorescence matrix of the solid laser-induced fluorescence and reflectance were done. Also the curve of the inner filter effect was made by both molecules in the liquid to compare the behavior in water and boric acid. Results show that liquid in the fluorescence curve may be modeled with the physical model. Solid 3D fluorescence measured for fluorescein shown no response in any content while the tryptophan show a linear response from the weak content to the saturation levels. The same solid measured by FIL show a decrease of the intensity of signal for fluorescein and a linear trend without saturation for tryptophan. The conclusion of this work is that a physical model should be developed to understand the behavior of both TRP and FLU with FIL and 3D fluorescence. Also, the results show that fluorescein do not fluoresce for both FIL and 3D fluorescence techniques.

Keywords: fluorescence, solid, tryptophan, fluorescein.

1. Introdução

A fluorescência 3D é uma ferramenta muito usada para medir e caracterizar a matéria orgânica dissolvida (CARSTEADT et al., 2010; COBLE, 1996; MURPHY et al., 2013; PATEL-SORRENTINO; MOUNIER; BENAÏM, 2002). Porém, para a caracterização da matéria orgânica dos solos sempre é necessário se fazer uma extração, induzindo uma seleção de moléculas e talvez uma modificação, devido ao meio químico que atinge a estrutura dos geopolímeros (AMINE-KHODJA et al., 2006; GUO et al., 2012; HE et al., 2011). Por isso, é interessante desenvolver um método que permita a observação direta da matéria orgânica sem a necessidade de uma extração prévia.

Alguns autores tentaram observar as propriedades de fluorescência das moléculas nos sólidos. Estes trabalhos foram realizados em fármacos (ALVES; POPPI, 2009), alimentos (ALLAIS; EDOURA-GAENA; DUFOUR, 2006) e resíduos orgânicos (MULLER et al., 2011). Geralmente, os compostos que foram observados

são de moléculas simples com alta eficiência de fluorescência como TRP, cafeína e celulose. A matéria orgânica humificada em solos nunca foi avaliada através de análises de fluorescência 3D com um ângulo de observação perpendicular a excitação, apenas em sistemas para a realização de espectroscopia de fluorescência induzida por laser (FIL) bidimensionais com incidência da excitação paralela à coleta do sinal de emissão (MERDY et al., 2009; MILORI et al., 2011; MULLER et al., 2011).

Apresentaremos nesse trabalho um estudo sistemático da resposta da fluorescência do TRP em uma matriz de ácido bórico. Além disso, a resposta da fluoresceína, uma molécula com alta fluorescência, na mesma matriz também foi investigada. Objetivo principal deste trabalho foi entender o modelo que rege a fluorescência 3D de moléculas simples numa matriz controlada, visando aplicar este modelo em matrizes mais complexas como solos e a própria matéria orgânica dos solos.

2. Materiais e Métodos

Pastilhas de ácido bórico foram preparadas com teor de TRP e fluoresceína no intervalo de 100% até 0% em massa. O pó de cada produto foi moído até obter um pó homogêneo, referenciado PO_1. Uma parte do pó foi utilizada (2x0,3g) para fabricar duas pastilhas referenciadas PA_1 e PA_2. O pó e as duas pastilhas foram analisadas por fluorescência 3D, FIL e reflectância.

A medida de fluorescência 3D foi realizada com um aparelho PERKIN Elmer LS50B. As pastilhas foram introduzidas na base sólida do suporte e fixadas com uma placa de quartzo. As amostras de pó foram colocadas na base sólida do suporte e prensadas até formar uma superfície homogênea sobre a placa de quartzo. A fluorescência foi medida com um ângulo de 25°. O comprimento de onda de excitação foi variado a cada 10 nm no intervalo de 200 a 800 nm com uma janela de 5 nm. O comprimento de onda de emissão foi medido de 200 a 800 nm com uma precisão de 0,5 nm, uma velocidade de varredura de 250 nm/min e uma janela espacial de 5 nm. A Matriz de Excitação e Emissão de Fluorescência (MEEF) foi extraída dos espectros consecutivo de emissão com o programa de extração 3D *export* do PERKIN Elmer.

As medidas de FIL foram obtidas com um laser de 405 nm de excitação. O espectro de emissão foi obtido pela média de 5 espectros de 440 a 800 nm, com um tempo de integração de 1 s.

A medida de reflectância foi realizada com uma montagem óptica no laboratório. A pastilha ou pó foram introduzidos no porta amostra do PERKIN Elmer que fica sobre um disco. Uma luz branca produzida por um LED foi fixada sobre um disco giratório exterior, no mesmo plano que a amostra, e com graduação de ângulo. Uma fibra ótica foi fixada com um ângulo fixo em relação à superfície da amostra. O espectro de reflectância foi coletado em diferentes ângulos com intervalos de 10° de 0 a 90°.

3. Resultados e Discussão

As MEEF (exemplo figura 1) foram tratadas com CP/PARAFAC. No caso da fluoresceína, nenhuma fluorescência foi observada exceto o sinal de difusão do ácido bórico. No caso do TRP foram obtidos três compostos como mostrado na figura 2.

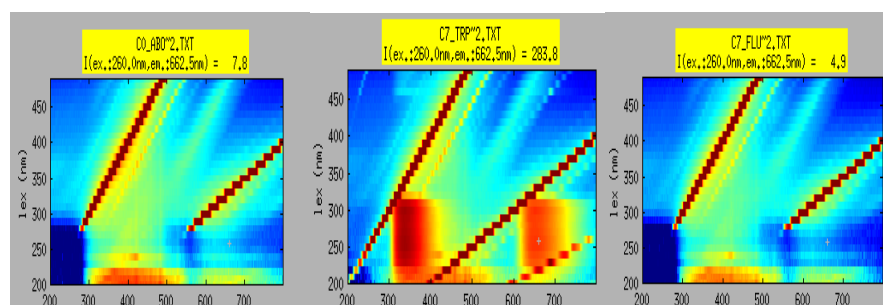


Figura 1. Matriz de Excitação Emissão de fluorescência de pastilhas de ácido bórico, TRP (0,18%) e fluoresceína (0,28%) em ácido bórico.

Os dois primeiros compostos estão relacionados com os picos de fluorescência do TRP na água. No primeiro composto $C^{1,TRP}$ o pico principal está localizado na região (250/340 nm) e o pico secundário na região (250/680 nm). Este pico representa uma imagem de segunda ordem do primeiro. O segundo composto $C^{2,TRP}$ também está ligado ao TRP e apresenta um pico principal localizado em (205/380 nm). Este deslocamento pode ser atribuído ao meio molecular do TRP, onde o comprimento de onda de emissão depende da polaridade do meio. O terceiro componente, $C^{2,ABO}$, está ligado a resposta do ácido bórico. Isso foi confirmado porque a contribuição deste composto fica constante quando o teor de TRP ou da fluoresceína (FLU) varia.

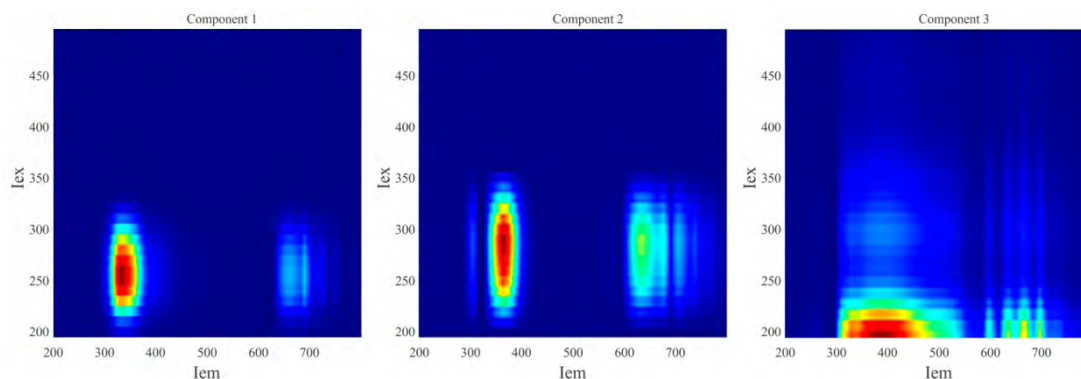


Figura 2. Resultado da decomposição CP/PARAFAC das MEEF das diluições do TRP em ácido bórico.

A contribuição do composto $C^{1,TRP}$ em relação a teor de TRP apresenta um comportamento logarítmico. Colocando em escala logarítmica, a relação mostra uma reta com os valores baixos de TRP e uma saturação da fluorescência para teor acima de 2% em massa.

Os resultados de FIL mostram que o sinal de fluorescência nos sólidos com FLU aumentam quando o teor de FLU decresce (Figura 3). Isso pode acontecer para a FLU em concentrações onde o efeito de reabsorção é significativo (*inner filter effect*). Por outro lado, o sinal do TRP está muito bem relacionado com seu teor no sólido (figura 3), a FIL do TRP não mostra efeito de saturação como no caso da MEEF.

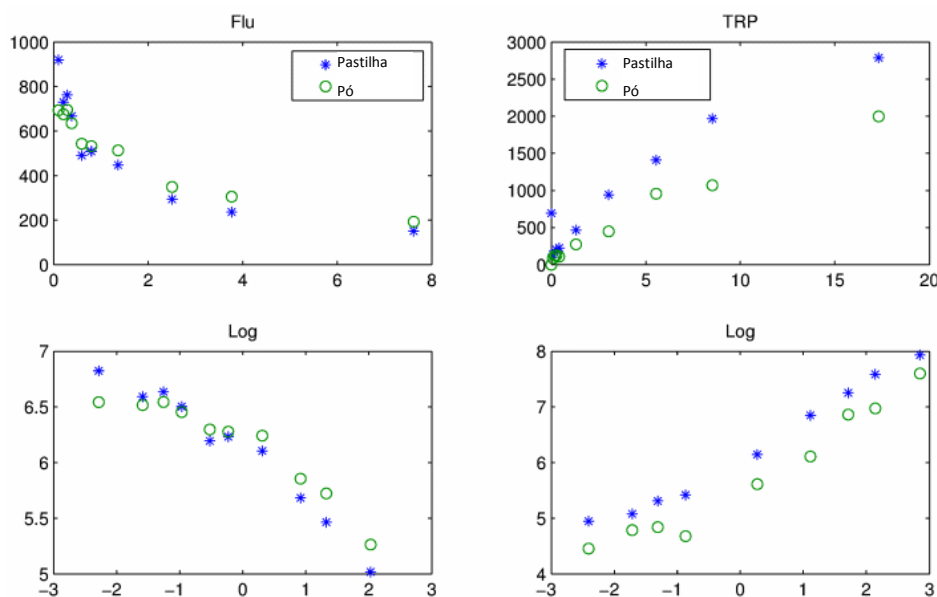


Figura 3. Evolução da intensidade de fluorescência máxima do espectro FIL para a fluoresceína (esquerda) e o TRP (direita). Acima os valores normais, abaixo os valores em logaritmo.

4. Conclusões

Neste trabalho mostramos que o TRP se comporta em soluções aquosas diferentemente do que em sólidos. Porém, resultados diferentes dependem da técnica de análises FIL e da MEEF, mostrando que a eficiência de fluorescência não é a mesma: com FIL tem uma relação linear de 0 até 40% enquanto com MEEF a relação linear acaba desde 1,5% para atingir um valor limite. Para a fluoresceína o MEEF não apresenta sinal suficiente e a FIL mostra que a fluorescência medida decresce com o teor. Foi confirmado que o sinal de TRP é observado facilmente com fluorescência dos sólidos. A fluoresceína, mesmo fluorescendo nos líquidos, não fluoresce nos sólidos. Em conclusão, para aplicação da fluorescência 3D com solo é necessário entender o papel do estado sólido na fluorescência das moléculas. É aconselhável estabelecer um banco de dados das moléculas mais encontradas (usuais) para diferentes matrizes, particularmente no caso dos solos que são matrizes complexas.

Agradecimentos

Este trabalho foi realizado com apoio do programa de Pesquisador Visitante Especial, Ciência Sem Fronteira Processo N°313576/2013-0. Também agradecemos a FAPESP e EMBRAPA pelo suporte financeiro.

Referências

- ALLAIS, I.; EDOURA-GAENA, R.-B.; DUFOUR, É. Characterisation of lady finger batters and biscuits by fluorescence spectroscopy -Relation with density, color and texture. *Journal of Food Engineering*, v. 77, n. 4, p. 896–909, dez. 2006.
- ALVES, J. C. L.; POPPI, R. J. Simultaneous determination of acetylsalicylic acid, paracetamol and caffeine using solid-phase molecular fluorescence and parallel factor analysis. *Analytica chimica acta*, v. 642, n. 1-2, p. 212–6, 29 maio 2009.
- AMINE-KHODJA, A. et al. Humic-like substances extracted from composts can promote the photodegradation of Irgarol 1051 in solar light. *Chemosphere*, v. 62, n. 6, p. 1021–7, fev. 2006.
- CARSTEA, E. M. et al. Continuous fluorescence excitation-emission matrix monitoring of river organic matter. *Water Research*, v. 44, n. 18, p. 5356–66, out. 2010.
- COBLE, P. G. Characterization of marine and terrestrial DOM in seawater using excitation-emission matrix spectroscopy. *Marine Chemistry*, v. 51, n. 4, p. 325–346, jan. 1996.
- GUO, X. et al. Characterization of dissolved organic matter extracted from fermentation effluent of swine manure slurry using spectroscopic techniques and parallel factor analysis (PARAFAC). *Microchemical Journal*, v. 102, p. 115–122, maio 2012.
- HE, X. et al. Spectroscopic characterization of water extractable organic matter during composting of municipal solid waste. *Chemosphere*, v. 82, n. 4, p. 541–8, jan. 2011.
- MERDY, P. et al. A new method using laser induced fluorescence quenching for studying metal complexes in the solid state applied to CrIII, CuII and PbII in sandy soils. *Geoderma*, v. 150, n. 1-2, p. 179–187, abr. 2009.
- MILORI, D. M. B. P. et al. Sensor de teor e qualidade de matéria orgânica de solos Barzil, 2011. Disponível em: <<http://www.patentesonline.com.br/sensor-de-teor-e-qualidade-de-mat-ria-org-nica-de-solos-118685.html>>
- MULLER, M. et al. Solid-phase fluorescence spectroscopy to characterize organic wastes. *Waste management (New York, N.Y.)*, v. 31, n. 9-10, p. 1916–23, 2011.
- MURPHY, K. R. et al. Fluorescence spectroscopy and multi-way techniques. PARAFAC. *Analytical Methods*, v. 5, n. 23, 2013.
- PATEL-SORRENTINO, N.; MOUNIER, S.; BENAÏM, J. Y. Excitation-emission fluorescence matrix to study pH influence on organic matter fluorescence in the Amazon basin rivers. *Water Research*, v. 36, n. 10, p. 2571-81, maio 2002.



EFEITO DO CAMPO MAGNÉTICO SOBRE A ELETRODEPOSIÇÃO DE NÍQUEL

B.F. Gomes¹, C.M.S. Lobo¹, C.I.N. Mitre², L.A. Colnago³

- (1) Instituto de Química de São Carlos, IQSC/USP, Avenida Trabalhador São-Carlense, 400, 13566-590, São Carlos, SP, bruna.lusp@gmail.com, thewolf051291@gmail.com
(2) Departamento de Química, Universidade Federal de São Carlos, Rodovia Washington Luís, Km 235, SP 310, 13565-905, São Carlos, SP, cirle.nascimento@hotmail.com
(3) Embrapa Instrumentação, Rua Quinze de Novembro, 1452, 13560-970, São Carlos, SP, luiz.colnago@embrapa.br

Resumo: O fenômeno de interação do campo magnético com as reações eletroquímicas é conhecido como magnetoeletrólise. Pode ser entendido como a força de Lorentz que atua sobre um fluxo de íons. Essa força atua sobre as partículas em solução, aumentando o transporte de massa. A interação entre o campo magnético e espécies paramagnéticas em solução pode alterar a morfologia do eletrodepósito. Com isso, o objetivo desse trabalho foi estudar o efeito do campo magnético sobre as reações de eletrodeposição de níquel, realizadas num ímã unilateral de baixo campo, estudando a morfologia desses depósitos por Microscopia Eletrônica de Varredura e Espectroscopia de Raio-X. Através dos estudos pode-se notar alteração na morfologia dos depósitos. Portanto, pode-se concluir que o ímã unilateral não homogêneo de baixo campo tem influência sobre a eletrodeposição de níquel, alterando o tamanho do cristalito e a morfologia do depósito.

Palavras-chave: eletroquímica, magnetoeletrólise, força de Lorentz, micronutrientes, íons paramagnéticos.

THE EFFECT OF MAGNETIC FIELD ON NICKEL ELECTROPLATING

Abstract: The phenomenon of interaction of the magnetic field with the electrochemical reactions is known as magnetoelectrolysis, and can be thought of as the Lorentz force acting on a flow of ions. This force acts on the particles in solution, increasing the mass transport. The interaction between the magnetic field and the paramagnetic species in solution can change the morphology of the deposit. Thus, the goal of this study were to analyze the effect of magnetic field on the electrodeposition reactions of nickel, performed in a low field unilateral magnet, and analyze the morphology of the deposits, by Scanning Electron Microscopy and X-Ray Spectroscopy. The studies showed that there is an alteration in the morphology of the deposit. Therefore, the main conclusion was that low field non homogenous unilateral magnet has influence on nickel electrodeposition, changing the crystal size and the morphology of the deposit.

Keywords: electrochemistry, magnetoelectrolysis, Lorentz force, micronutrients, paramagnetic ions.

1. Introdução

1.1. Justificativa e objetivos

A eletrodeposição é um processo muito bem estabelecido do ponto de vista científico e tecnológico. Ultimamente ela vem sendo estudada devido à demonstração de que o campo magnético pode ser usado para alterar a eletrodeposição, controlando a morfologia dos filmes eletrodepositados ou o transporte de massa dos reagentes na direção dos eletrodos e também a taxa de reação na interface eletrodo/eletrolito. O termo magnetoeletrólise “magnetoelectrolysis” se refere aos diferentes modos com que o campo magnético influencia um processo eletroquímico. Além disso, o campo magnético vem sendo usado para movimentação de fluidos em microdispositivos analíticos.

Recentemente demonstramos que a ressonância magnética nuclear no domínio do tempo (RMN-DT), que usa aparelhos de baixo campo (com frequência de ressonância de 9 MHz para ¹H), pode ser uma importante ferramenta para estudo de eletrodeposição de íons paramagnéticos em solução (NUNES et al., 2012). Neste trabalho demonstramos que a RMN pode quantificar *in situ* a concentração de Cu⁺² e outros íons paramagnéticos, com nível de quantificação duas ordens de grandeza menor do que a espectroscopia na região do UV-Visível. Observou-se também que a eletrodeposição é muito mais rápida na presença do campo do espectrômetro de RMN do que na ausência do campo.

Assim, o objetivo desse trabalho é utilizar um ímã unilateral de baixo campo, comumente utilizado em espectrômetros de RMN-DT, para estudo do fenômeno da magnetoeletrolise sobre os íons Ni^{2+} .

Por sua vez, a quantificação de íons Ni^{2+} é de interesse para agricultura, já que é um micronutriente fundamental em diversos processos enzimáticos das plantas.

Abaixo segue um levantamento do estado da arte sobre a magnetoeletrolise.

1.2. Magnetoeletrolise

Como descrito anteriormente, o fenômeno da magnetoeletrolise é conhecido há muito tempo, mas só recentemente é que vem recebendo muita atenção devido ao grande potencial de desenvolvimento tecnológico. Quando um fluxo de partículas, \mathbf{j} , é induzido dentro de um campo magnético, \mathbf{B} , gera-se uma força resultante conhecida como Força magneto-convectiva, \mathbf{F}_B , que é proveniente do produto vetorial entre \mathbf{j} e \mathbf{B} . Essa força atua sobre as partículas em solução, o que gera um aumento no transporte de massas. Esse fenômeno está presente em reações eletroquímicas realizadas em presença de campo magnético. Na Figura 1 encontra-se uma representação dos vetores e das forças resultantes presentes na configuração onde \mathbf{B} é perpendicular a \mathbf{j} , $\mathbf{B} \perp \mathbf{j}$.

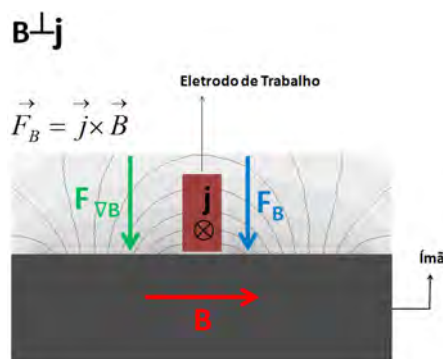


Figura 1. Esquema das forças presentes durante a magnetoeletrolise.

Hinds et al., (2001) estudaram o efeito de B na eletrolise de cobre em solução aquosa. A reação foi investigada usando voltametria de varredura linear, espectroscopia de impedância, cronoamperometria, voltametria de disco rotativo e análise dos padrões de crescimento fractal. Os dados foram obtidos em campos de até 6 T. Observou-se um grande aumento da taxa de eletrodeposição (até 300%) de solução de CuSO_4 concentrado ($C = 1 \text{ M}$) e com pH igual a 1. Comprovou-se que o efeito do campo magnético é equivalente ao obtido pela rotação do eletrodo. Observou-se também que a turbulência ocorre na célula utilizada quando o produto de campo e a densidade de corrente são superiores a um valor crítico de cerca de 1000 N m^3 .

Tschulik et al., (2011) fizeram uma análise tridimensional e *in situ* da convecção de eletrólitos (íons de cobre) na presença de um campo magnético durante a eletrodeposição. Desenvolveram uma nova técnica de velocimetria tridimensional para acompanhamento de partículas e esta foi usada para examinar o fluxo durante a eletrodeposição do cobre. Evidenciaram a interação complexa da força de gradiente de campo magnético e da força de Lorentz, induzindo efeitos convectivos que podem ser medidos e analisados.

1.3. Força do gradiente de campo magnético

Íons paramagnéticos na presença de um gradiente de campo magnético gera uma força resultante conhecida como Força do gradiente de campo magnético, \mathbf{F}_{VB} , a qual também atua sobre as partículas em solução podendo aumentar o transporte de massas e tem a direção do gradiente de campo (∇B) (Tschulik et al. 2011).

2. Materiais e Métodos

Reagentes

Nas medidas de eletrodeposição de níquel optou-se por utilizar inicialmente um banho já conhecido, neste caso a solução Watts. Abaixo seguem listados os reagentes e solução utilizados:

Sulfato de Níquel II P.A. 98% de pureza - $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$;

Cloreto de Níquel II P.A. 98% de pureza - $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$;

Ácido Bórico P.A. 99% de pureza - H_3BO_3 ;

Água deionizada (MilliQ);

Solução em água deionizada de $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ com concentração de 300 g L^{-1} e $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ com concentração de 90 g L^{-1} e H_3BO_3 com concentração de 45 g L^{-1} .

Célula Eletroquímica

Para o teste inicial da deposição de níquel adaptou-se uma célula eletroquímica cujo substrato escolhido foi uma placa de cobre, com 0.5 mm de espessura, 30 mm de comprimento e 5 mm de largura. O contra eletrodo foi um fio de platina com 1 mm de diâmetro, enrolado na forma de espiral, com 30 mm de comprimento. A distância entre a superfície do ET e do CE é de 10 mm. O eletrodo de referência utilizado para as medidas voltamétricas foi o eletrodo de Ag/AgCl (KCl 3 mol L⁻¹). A célula pode ser observada na Figura 2.



Figura 2. Célula eletroquímica configurada para estudo da eletrodeposição de níquel.

Limpeza da célula eletroquímica

Para a limpeza das placas de cobre para a deposição de níquel foi seguida a seguinte etapa:

As placas foram lixadas com lixas d'água com numeração 1200, 1500, 2000 e 2500. Posteriormente a essa etapa as lixas foram polidas com pasta de alumina.

Após esse tratamento, foram lavadas com sabão neutro, enxaguadas em água destilada e deixadas por 15 minutos no banho ultrassônico.

As placas foram secas com nitrogênio e logo na sequência foram feitas as deposições de níquel.

Eletrodeposição

Para a deposição do níquel (banho Watts) usou-se uma densidade de corrente de 0.15 Acm⁻². O sistema foi mantido à 35°C.

Ímã

O ímã utilizado foi um unilateral, 0.3 T, não homogêneo ($\nabla \mathbf{B} \approx 16 \text{ T m}^{-1}$) de NdFeB.

MEV

As imagens de elétrons secundários foram obtidas no equipamento de microscopia eletrônica de varredura (MEV) modelo JSM6510 (JEOL) na Embrapa Instrumentação.

Difração de Raio-X

Para a técnica de DRX foram utilizadas as condições experimentais: potencial de 30.0 kV, corrente de 30.0 mA. A faixa de varredura foi de 40-85 graus, a velocidade foi 2 graus min⁻¹, campo de amostragem de 0.020 grau e eixo 2 Theta. Os tamanhos dos cristalitos foram calculados utilizando a equação de Scherrer.

3. Resultados e Discussão

Na Figura 3 estão imagens de MEV dos eletrodepósitos sem campo e com campo nas configurações paralela e perpendicular. A morfologia dos filmes de níquel nas configurações $\mathbf{B}=\mathbf{0}$ e \mathbf{B} paralelo a \mathbf{j} , $\mathbf{B} \perp \mathbf{j}$, Figuras 3A e B, respectivamente, apresentaram-se bastante similares, indicando que a ação de \mathbf{F}_{VB} não modifica significativamente o transporte de massas de $\mathbf{B} \perp \mathbf{j}$ em relação a $\mathbf{B}=\mathbf{0}$, uma vez que a única força atuante na configuração $\mathbf{B} \perp \mathbf{j}$ seria a \mathbf{F}_{VB} . Já para a configuração $\mathbf{B} \perp \mathbf{j}$ (Figura 3C) é possível ver a presença de pequenos cubos. A presença da força magneto-convectiva, \mathbf{F}_B ($\approx 300 \text{ N m}^{-3}$), e da força de gradiente de campo, \mathbf{F}_{VB} ($\approx 250 \text{ N m}^{-3}$), gera um aumento no transporte de massas, gerando novos pontos de nucleação, conforme visto nas imagens de microscopia. Ambas as forças resultantes tem direção perpendicular à superfície do ímã, então na configuração $\mathbf{B} \perp \mathbf{j}$ espera-se observar o maior efeito no transporte de massas.

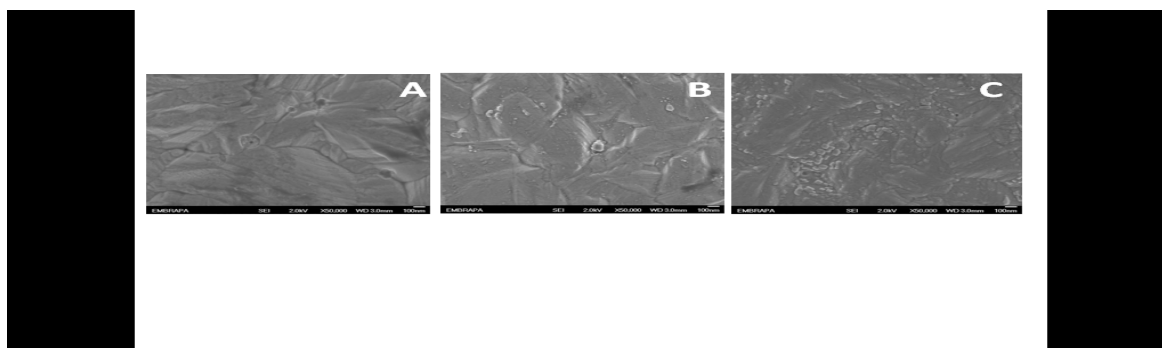


Figura 3. MEV dos filmes de níquel. A) $\mathbf{B}=0$; B) \mathbf{B}/\mathbf{j} e C) $\mathbf{B}\perp\mathbf{j}$.

As análises por DRX indicaram uma diminuição no tamanho dos cristaltos para a configuração $\mathbf{B}\perp\mathbf{j}$ (216.6 ± 24.9 Å) em relação às configurações $\mathbf{B}=0$ (242.9 ± 15.0 Å) e $\mathbf{B}\perp\mathbf{j}$ (241.9 ± 16.5 Å). Há também uma redução da intensidade do pico relacionado ao plano (220) e aumento do (111) para a configuração $\mathbf{B}\perp\mathbf{j}$. Essa inibição pode estar relacionada à direção preferencial de crescimento induzida pelo fluxo causado por \mathbf{F}_B , que gera uma direção preferencial de crescimento.

4. Conclusões

Com este trabalho ficou evidente o efeito do campo magnético não homogêneo sobre a morfologia e a cristalinidade dos filmes de níquel. Novos estudos serão feitos para verificar o efeito do campo magnético sobre as propriedades magnéticas desses filmes e suas possíveis aplicações como sensores.

Agradecimentos

Os autores agradecem as agências de fomento FAPESP (processo: 2012/22281-9; 2007/07436-8) e CNPq pelo suporte financeiro provido para esse trabalho.

Referências

- HINDS, G., et al. Magnetic Field Effects on Copper Electrolysis. *Journal of Physical Chemistry B*, 105, 9487-9502, 2011.
- NUNES, L. M., et al. In situ quantification of Cu(II) during an electrodeposition reaction using time-domain NMR relaxometry. *Analytical Chemistry*, v.84, p.6351-6354, 2012.
- TSCHULIK, K., et al. In Situ Analysis of Three-Dimensional Electrolyte Convection Evolving during the Electrodeposition of Copper in Magnetic Gradient Fields. *Analytical Chemistry*, v. 83, p. 3275-3281, 2011.



ANÁLISE MULTIELEMENTAR EM SOLOS UTILIZANDO ESPECTROSCOPIA DE EMISSÃO ÓPTICA COM PLASMA INDUZIDO POR LASER OPERANDO EM REGIME DE PULSO DUPLO

G. Nicolodelli¹, J. Cabral², B. Marangoni³, I. L.O. Perazzoli¹, R.A. Romano¹, D.M.B.P. Milori¹

(1) Embrapa Instrumentação, Rua Quinze de Novembro, 1452, 13560-970, São Carlos, SP,
gunicolodelli@hotmail.com, ivanperazzoli@hotmail.com, renan.romano@gmail.com,
debora.milori@embrapa.br

(2) Instituto de Física, Universidade Federal de Uberlândia, UFU, 38400-902, Uberlândia, MG, Brasil,
jaderse@gmail.com

(3) Departamento de Física, Universidade Federal de São Carlos, UFSCar, 13565-905, São Carlos, SP, Brasil,
bruno.marangoni@gmail.com

Resumo: Espectroscopia de emissão óptica com plasma induzido por laser, do acrônimo em inglês, *Laser Induced Breakdown Spectroscopy* (LIBS) é uma técnica analítica bem conhecida para análises de amostras de sólidos, líquidos, gases e aerossol, sendo considerada ambientalmente limpa, sem gerar resíduo químico. No entanto, ela apresenta uma sensibilidade mais baixa quando comparado com outros métodos espectrométricos. Neste contexto, uma forma de superar esta limitação é a utilização de uma configuração de Pulso Duplo (PD). Assim sendo, este trabalho teve como objetivo construir e caracterizar um sistema LIBS-PD para o estudo do solo. As amostras de solo são provenientes de duas diferentes regiões brasileiras, Norte (Amazônia) e Sudeste (São Paulo). Foi realizado um estudo comparativo entre os sistemas LIBS convencionais (pulso único) e LIBS-PD. O sistema de LIBS-PD colinear construído duplicou a intensidade das linhas de emissão dos diversos elementos estudados, em relação ao LIBS convencional, além disso, reduziu a emissão contínua. Em geral, o DP-LIBS melhorou a sensibilidade e assim o desempenho de análise da técnica.

Palavras-chave: espectroscopia, LIBS, pulso-duplo, instrumentação, solos.

MULTIELEMENTAL ANALYSIS IN SOIL USING DOUBLE-PULSE LASER INDUCED BREAKDOWN SPECTROSCOPY SYSTEM

Abstract: Laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) is a well-known analytical technique to analyses of solid, liquid, gaseous and aerosol samples. Furthermore, the interest in this technique has grown because it does not require chemical treatment for sample preparation, thus LIBS technique can be considered environmentally clean, without chemical waste. However, it shows a lower sensitivity when compared to other spectrometric methods. One way to overcome this limitation is to use a double pulse (DP) configuration. This study aimed to build and characterization of an apparatus DP-LIBS for the soil study. The soils samples were collected from two different Brazilian regions, North (Amazon) and Southeast (Sao Paulo). A comparative study between conventional (single pulse) LIBS and DP-LIBS was performed. The collinear DP-LIBS system built enhanced the intensity of emission lines of these elements more than twice, when compared with conventional single pulse LIBS, and reduced the continuum emission. In general, DP-LIBS improved the analytical performances of the technique.

Keywords: spectroscopy, LIBS, double-pulse, instrumentation, soil.

1. Introdução

A técnica de espectroscopia de emissão óptica com plasma induzido por laser (LIBS, do inglês, “*Laser-Induced Breakdown Spectroscopy*”) vem tornando-se um popular método analítico na últimas décadas em vista a alguns aspectos únicos, tais como a aplicabilidade para alguns tipos de amostras, praticamente sem preparo da amostra, capacidade de sensoriamento remoto e pela rápida análise (HAHN et al., 2010; HAHN et al., 2012). A técnica apresenta uma grande e crescente gama de aplicabilidade em diversos campos de pesquisa, pois a comunidade LIBS é composta por pessoas com diferentes formações e áreas de conhecimentos científicos. Existe muito interesse dedicado a novas instrumentações e abordagens analíticas, destinadas ao aumento da sensibilidade de LIBS e a redução dos efeitos de matriz de amostra, assim como, teste de novas e bem estabelecidas abordagens quimiométricas (HAHN et al., 2012).

É comum dizer que LIBS, é em geral, menos sensível que outros métodos de emissão espectroscópicas, porém esta afirmação precisa ser melhor qualificada, pois a busca pela melhoria da sensibilidade e limites de detecção, tem sido ativamente progressiva no últimos anos (HAHN et al., 2010). Uma das abordagens mais estudada

nos últimos anos é do LIBS com pulso duplo, do inglês, DP-LIBS. Existe uma grande quantidade de estudos na literatura descrevendo abordagens de DP-LIBS (HAHN et al., 2010; HAHN et al., 2012; GAUTIER et al., 2005) que de fato melhoram níveis de sinais e melhoram limites de detecção. Em DP-LIBS, um segundo pulso do laser é aplicado após um tempo de atraso do primeiro pulso do laser, chamado de separação interpulso, re-excitando a região onde o plasma gerado pelo primeiro pulso foi criado e, em alguns casos, também a superfície da amostra (PASQUINI et al., 2007). Essa técnica pode ser empregada em diferentes configurações, em relação à direção de propagação do pulso do laser e sua sequência temporal (GAUTIER et al., 2005). Por exemplo, configurações colineares e ortogonais vêm sendo testadas juntamente com a discussão das razões a quais levam ao melhoramento dos resultados encontrados (HAHN et al., 2012; GAUTIER et al., 2005).

Sabemos que a técnica LIBS é comumente utilizada para avaliar a composição elementar de amostras, independente dos parâmetros e instrumentos utilizados. Análise em meio aquoso (YAMAGUCHI et al., 2005) e solos (NICOLODELLI et al., 2014) compõem a maioria dos artigos encontrados na literatura quando consideramos aplicações ambientais. No solo, particularmente, tem sido utilizado para determinar teores de carbono e nutrientes (NICOLODELLI et al., 2014; FERREIRA et al., 2011). Entretanto, os cientistas de solo demandam por instrumentação que viabilize medidas em larga escala para confecção de mapas de acúmulo de carbono, macro e micro nutrientes no solo em profundidade. Este desafio passa por técnicas rápidas, de pouco preparo de amostra e que sejam de baixo custo de medida. O desenvolvimento de um sistema LIBS capaz de explorar de forma mais eficiente os elementos constituintes do solo deve atender a demanda desta área de pesquisa, pois possui um alto potencial para cumprir a todas as características desejadas.

2. Materiais e Métodos

2.1. Amostras

As amostras de solo são provenientes de duas florestas brasileiras, e são dois tipos de solos distintos, um Espodosolo e em um Latossolo. As amostras de Espodosolo foram coletadas da floresta amazônica próximo à cidade de São Gabriel da Cachoeira, Estado do Amazonas. Estas amostras compreendem a seguinte sequência vertical de horizontes: (superficiais organo-mineral) A1 e A2; E1 e E2 (albicis); Bh e Bh (espódicos); Tr (camada de transição); e K1 e K2 (camadas de caulino branqueado) na parte inferior, as profundidades variam entre 0 a 3 m. De cada horizonte foram coletadas amostras ao longo de um perfil de profundidade. Já as amostras de Latossolos Vermelhos foram coletadas a partir de um remanescente de Mata Atlântica próxima à cidade de São Carlos, Estado de São Paulo, em 8 profundidades que variam de 0 a 1 m.

As amostras de solo foram peneiradas para remover raízes e moídas para se obterem partículas menores que 0,15 mm. As pastilhas de amostras homogeneizadas foram preparadas usando uma pressão de 5 toneladas durante 30-s.

2.2. Sistema LIBS pulso duplo

Os espectros LIBS das pastilhas foram adquiridos usando um sistema detecção (EPP2000-HR, StellarNet Inc), equipado com um espectrômetro variando 188-400 nm com uma resolução de 0,4 nm acoplado a uma CCD (não resolvida no tempo).

O experimento é composto por dois sistemas de lasers diferentes. Um laser de Nd:Yag pulsado (Quantel - Ultra 50) com comprimento de onda centrado em 1064 nm, energia máxima por pulsos de 50 mJ, largura de pulso de 8 ns e taxa de repetição fixada em 1 Hz. O segundo sistema é um laser de Nd:Yag (Quantel - Brilliant) com comprimento de onda centrado em 532 nm, máxima energia por pulso de 180 mJ, largura de pulso de 4 ns e taxa de repetição fixada em 1 Hz. Os feixes provenientes dos dois lasers foram direcionados ao alvo (amostra) através de espelhos dicróicos com comprimentos de onda apropriados (532/1064 nm). Além disso, foram utilizadas lentes (distância focal de 100 mm) com filmes antirreflexos (532/1064 nm), para o melhor aproveitamento óptico da energia do laser. Estas lentes foram utilizadas com o intuito de focalizar o feixe do laser sobre a superfície da amostra. Estes feixes foram alinhados de forma a obter um sistema colinear, ou seja, ambos feixes são provenientes da mesma direção e sentido, incidindo um sobre o outro. O suporte para amostra foi posicionado em uma mesa x-y microcontrolada para uma varredura fácil e rápida do feixe do laser sobre a amostra. Para o controle temporal entre os dois lasers, entre o segundo pulso do laser e o sistema de detecção, e para sincronizar a mesa x-y com estes equipamentos, foi utilizado um gerador de atraso de pulso com oito canais (Quantum Composers – modelo 9618).

Na aquisição dos espectros DP-LIBS, utilizamos os dois feixes de lasers incidindo colinearmente na amostra de solo, com 50 mJ cada laser. Para o sistema LIBS convencional utilizamos um laser 532 nm com energia fixa em 100 mJ de energia. Para cada amostra de pastilha foram realizadas 30 medidas em cada uma das faces, sendo 15 espectros para LIBS convencional e 15 espectros utilizando DP-LIBS. O “off-set” dos espectros LIBS foram corrigidos subtraindo a média da região de ruído perto da linha de emissão elemento. Após a correção do desvio, a relação sinal / ruído foi melhorada por uma média de 15 espectros.

3. Resultados e Discussão

Na literatura é relatada a importância do re-aquecimento utilizando comprimentos de onda maior do que o inicial em sistema DP-LIBS, neste caso o laser em 1064 nm (COONS et al., 2012). A utilização deste laser como segundo pulso foi verificada como mais eficiente também em nosso experimento, porém os resultados não serão apresentados aqui. A partir desse resultado, foi realizado um estudo da variação de porcentagem de energia dos lasers, figura 1a) e do atraso entre os pulsos dos dois lasers, figura 1b), buscando a otimização destes parâmetros para estudar a melhora da sensibilidade.

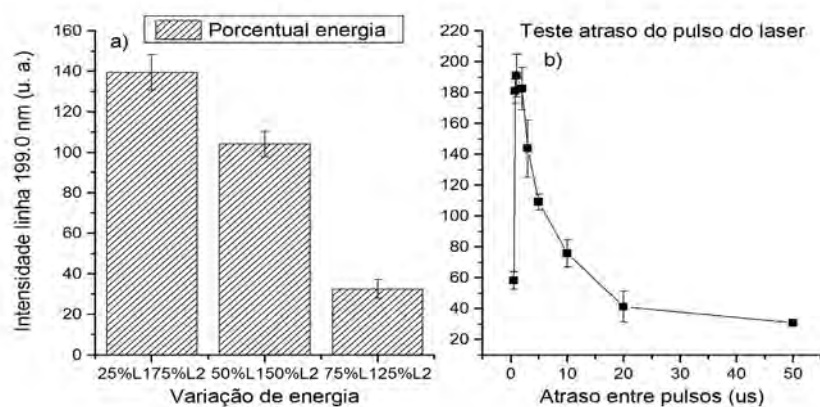


Figura 1. Gráficos da intensidade do sinal LIBS para linha do Al I (199.0 nm) quando variamos o porcentual de energia de cada laser a), e quando variamos o atraso entre os pulsos dos lasers b).

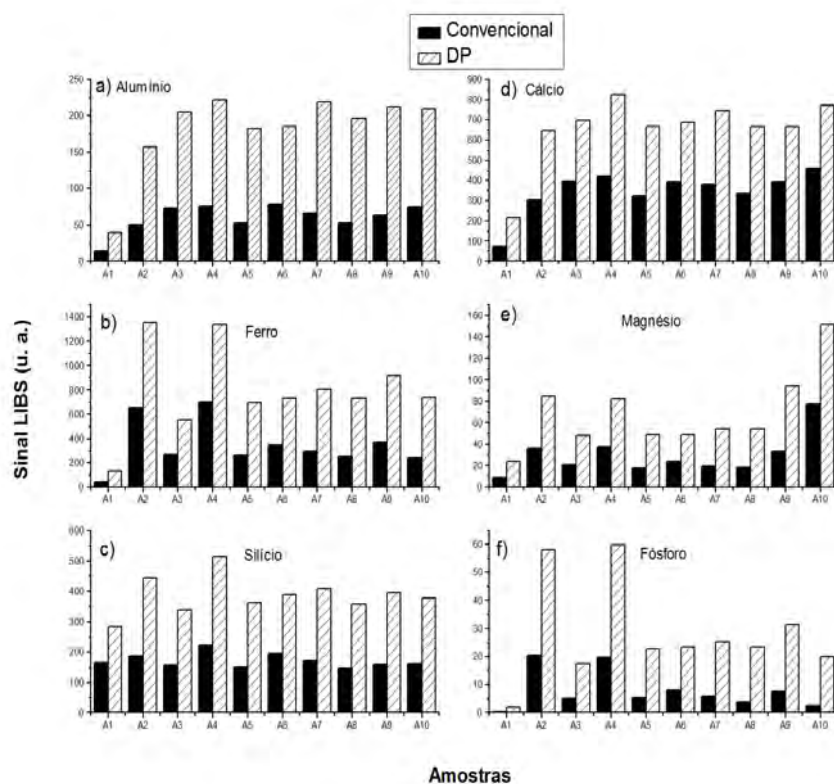


Figura 2. Gráficos de barras comparativos entre um sistema LIBS convencional e um DP-LIBS, analisando a intensidade do sinal LIBS para as linhas de a) Al, b) Fe, c) Si, d) Ca, e) Mg e f) P.

Os resultados das figuras 1a) e 1b) indicam que os melhores parâmetros para uma medida eficiente das linhas de Al, por exemplo foram: utilizar 25% da energia do L1 (532nm) e 75% da energia do L2 (1064 nm) e o atraso entre os lasers ~ 800 ns. Porém, apesar desse resultado preferimos utilizar a mesma energia para cada laser (50% 532nm e 50% 1064nm), pois quando um laser opera perto de sua capacidade mínima de energia (25%) ele é mais instável, flutuando sua energia.

Depois de otimizado o sistema DP-LIBS, realizamos as medidas em diversas amostras de solo e os resultados em comparação com a técnica LIBS convencional são apresentados na Figura 2. Inferimos então um aumento de duas a três vezes da intensidade das linhas (Al, Fe, Ca, Mg, Si e P) quando utilizou-se o sistema DP-LIBS para todos os elementos e amostras estudadas. Isso é devido ao reaquecimento do plasma gerado pelo segundo pulso de laser, levando a uma produção mais eficiente de átomos do analito no estado excitado.

4. Conclusões

O DP-LIBS colinear apresentou melhoria de quase três vezes no sinal LIBS, em amostras de solo, para todas as linhas exploradas (Al, Fe, Ca, Mg, Si e P). Espectro LIBS com sinal de emissão com alta repetibilidade e diminuição do efeito de matriz em que as amostras são esperadas com o sistema de duplo pulso. O próximo passo do projeto é substituir o sistema de detecção por um com alta resolução espacial e temporal, e explorar a configuração ortogonal entre os pulsos.

Agradecimentos

Agradecemos ao CNPq (projetos nº 403405/2013 e 479994/2013-7), à Fapesp (CEPOF - projeto nº Processo: 2012/24349-0 e 2013/07276-1) e à Embrapa (projetos 03.11.09.013.00.00 e 04.11.10.004.00.06.02) pelo apoio financeiro.

Referências

- COONS, R.W.; HARILAL, S.S.; HASSAN, S.M.; HASSANEIN, A. The importance of longer wavelength reheating in dual-pulse laser-induced breakdown spectroscopy, *Appl Phys B* v. 107, p. 873–880, 2012
- FERREIRA, E.C.; MILORI, D.M.B.P.; FERREIRA, E.J.; DOS SANTOS, L.M.; MARTIN-NETO, L.; DE A. NOGUEIRA, A. R.. Evaluation of laser induced breakdown spectroscopy for multielemental determination in soils under sewage sludge application. *Talanta*, 85 (2011) 435–440.
- GAUTIER, C. ; FICHET, P.; MENUT, D.; LACOUR, J.-L.; L'HERMITE, D.; DUBESSY, J. Quantification of the intensity enhancements for the double-pulse laserinduced breakdown spectroscopy in the orthogonal beam geometry, *Spectrochim. Acta Part B*, v.60, p. 265–276, 2005.
- HAHN D. W. AND OMENETTO N.. Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS), Part I: Review of Basic Diagnostics and Plasma-Particle Interactions: Still-Challenging Issues Within the Analytical Plasma Community *Applied Spectroscopy*, v. 64, n. 12, p. 335A-366A, 2010.
- HAHN D. W. AND OMENETTO N.. Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS), Part II: Review of Instrumental and Methodological Approaches to Material Analysis and Applications to Different Fields *Applied Spectroscopy*, v. 66, n. 4, p. 347-419, 2012.
- NICOLODELLI, G.; MARANGONI B.S.; CABRAL, J.S.; VILLAS-BOAS, P.R.; SENESI, G.S.; DOS SANTOS, C.H.; ROMANO, R.A.; SEGNINI, A.; LUCAS, Y.; MONTES, C.R.; MILORI, D.M.B.P. Quantification of total carbon in soil using laser-induced breakdown spectroscopy: a method to correct interference lines. *Applied Optics*, v.53, n.10, p. 2170-2176, 2014.
- PASQUINI, C.; CORTEZ, J.; SILVA, L. M. C.; GONZAGA, F. B. Laser Induced Breakdown Spectroscopy. *J. Braz. Chem. Soc.*, v.18, n. 3, p. 463-512, 2007.
- YAMAGCHI, N.; HOTOKEZAKA, H.; NAGASAKI, S.; TANAKA, S. Direct Quantitative Analysis of Particulate Aluminum Suspended in Water Using Laser-Induced Breakdown Spectroscopy. *Soil Science Plant Nutrition*, v. 51, n.6 p. 911-916, 2005.



ANÁLISE DE CARBONO EM SOLOS UTILIZANDO DUAS DIFERENTES TÉCNICAS DE ESPECTROSCOPIA DE EMISSÃO ÓPTICA COM PLASMA INDUZIDO POR LASER

I.L.O. Perazzoli¹, G. Nicolodelli¹, R.A. Romano¹, D.M.B.P. Milori¹

(1) Embrapa Instrumentação, Rua Quinze de Novembro, 1452, 13560-970, São Carlos, SP,
ivanperazzoli@hotmail.com, gunicolodelli@hotmail.com, renan.romano@gmail.com,
debora.milori@embrapa.br

Resumo: A determinação do teor de carbono presente em solos é importante, pois nos ajuda a entender a dinâmica do ciclo de carbono e nutrientes presentes no solo, e consequentemente, no processo de mudanças climáticas e no uso correto do solo. É possível utilizando um sistema espectroscopia de emissão óptica com plasma induzido do laser, do acrônimo LIBS em inglês, realizar uma análise simultânea, multielementar e semiquantitativa em poucos segundos, permitindo assim o monitoramento e uma análise detalhada do solo *in situ*. Este trabalho teve como objetivo utilizar e comparar a técnica LIBS convencional (único pulso) e LIBS pulso duplo (PD), analisando amostras de solo providas de Mata Atlântica e de pecuária. A partir dos resultados utilizando LIBS-PD, observamos um aumento das intensidades das linhas de emissão das amostras, quando comparadas com LIBS-SP e, consequentemente, um aumento do seu limite de detecção óptico para a avaliações de teores de carbono em solos.

Palavras-chave: LIBS, carbono, solos.

ANALYSIS OF CARBON IN SOILS USING TWO DIFFERENT LIBS TECHNIQUE

Abstract: Determine the concentration of carbon present in soils is important, because assist us understand the dynamics of the carbon cycle and nutrients present in the soil, which is important in the climate change process and the proper use of ground. It is possible using an Laser induced Breakdown Spectroscopy (LIBS) technique perform a simultaneous, multielement and semiquantitative analysis in seconds, allowing monitoring and a detailed analysis of the soil *in situ*. This study aimed to compare the conventional (single pulse) and double-pulse (DP) LIBS for analysis of soil samples stemmed Atlantic Forest and livestock. The results using DP-LIBS increase the intensities of the emission lines of samples when compared to SP-LIBS and thus obtained an increase its limit of optical detection for the measurement of carbon.

Keywords: LIBS, carbon, soil.

1. Introdução

O estudo da concentração de carbono em solos tem sido importante tanto para avaliar o sequestro de carbono no solo como na definição da qualidade dos sistemas agrícolas e também na avaliação da sua vulnerabilidade às mudanças climática. O estoque de carbono em áreas de floresta é constituído essencialmente pela biomassa viva e pela matéria orgânica dos solos. Desta forma, as florestas tropicais são consideradas importantes, pois contribuem com o ecossistema, pela biodiversidade, regulação dos recursos hídricos e ciclos de nutrientes. A maioria destes contribuem para sustentar a vida humana a nível local, regional e mesmo em escala global. (Metzger et al., 2006).

A busca de novos equipamentos e novas metodologias mais rápidas, com custos mais acessíveis, faz com que as técnicas a laser sejam mais vantajosas para fazer análises qualitativas e quantitativas. Além disso, muitas das metodologias utilizadas atualmente demandam pré-tratamento da amostra antes da análise e geram resíduos químicos, os quais necessitam tratamento antes da disposição no meio ambiente (Kimble et al., 2001). Esse tipo de processo analítico envolve altos custos e contrastam com os objetivos das pesquisas que buscam sustentabilidade. Nesse contexto técnicas “limpas”, as quais demandam um mínimo procedimento para o preparo da amostra, e que apresentam potencial para análise direta e *in situ* têm ganhado destaque no cenário analítico mundial. A técnica espectroscopia de emissão óptica com plasma induzido por laser (LIBS, do inglês, “Laser Induced Breakdown Spectroscopy”) apresenta um potencial de avaliar teores de carbono do solo, além de fornecer informações bastante importantes sobre outros elementos presentes nas amostras. Esta técnica utiliza um plasma gerado por pulsos de laser de alta energia para preparar a amostra e excitar os analitos em um único passo. A radiação emitida é detectada através de um espectrômetro acoplado a uma câmera.

Obter uma melhora no limite de detecção da técnica é uma das principais linhas de pesquisa estudadas. Uma das formas de melhorar esse limite de detecção é utilizando um sistema LIBS pulso duplo-PD. O sistema LIBS-PD é constituído de dois lasers, o primeiro laser é utilizado para gerar o plasma e um segundo laser é aplicado após um tempo de atraso do primeiro pulso do laser, chamado “interpulse” de separação, re-excitando à região onde o plasma foi gerado pelo primeiro pulso e, em alguns casos, também a superfície da amostra (Scuderi et al., 2005).

O objetivo deste trabalho foi utilizar um sistema LIBS-PD para analisar a concentração de carbono presentes em solos com intuito de melhorar o limite de detecção óptico da técnica em relação à técnica LIBS-PS (pulso-único). Para essa análise foi realizado um estudo comparativo entre os sistemas LIBS-PD e LIBS-PS.

2. Materiais e Métodos

2.1. Coleta e Preparo das amostras de solo

Foram coletadas amostras de solo da Embrapa Pecuária Sudeste, situada em São Carlos/SP, onde serão avaliados dois sistemas diferentes, um sistema de pastagens destinadas à pecuária bovina e outro de vegetação natural de Mata Atlântica. Os solos de sistemas de pastagens foram coletados em duas regiões diferentes com profundidades (0-5, 20-30, 40-60, 80-100 cm), enquanto que para os solos de Mata Atlântica foram coletados apenas em uma região com profundidades (20-30, 40-60, 80-100 cm). Após coleta das amostras, secagem, retirada das pedras e restos vegetais, foram passadas em peneira de 2 mm. Em seguida parte dessa amostra de solo foi moída e passada em peneira de 0,150 mm (100mesh). E por fim, para facilitar na análise LIBS, cerca de 300 mg de cada amostra foram submetidas a aproximadamente 7 ton de pressão para formar pastilhas.

2.2. Técnicas Utilizadas

2.2.1. Análise Elementar - CHNS

Utilizamos um analisador elementar (CHNS), da marca Perkin Elmer modelo 2400, pertencente a Embrapa instrumentação para determinar a concentração de carbono das amostras de solos.

2.2.2. Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS)

Esse experimento foi realizado utilizando um sistema LIBS-PD desenvolvido na Embrapa Instrumentação (processo Fapesp: 2012/24349-0).

Os principais componentes utilizados na análise dos espectros de emissão das amostras foram obtidos utilizando um sistema constituído de dois diferentes sistemas laser. Um laser de Nd:YAG pulsado (Quantel – Ultra 50) com comprimento de onda centrado em 1064 nm (IV), energia máxima por pulso 50 mJ, duração de pulso 8 ns, e taxa de repetição de até 10 Hz. O outro laser foi um Nd:YAG pulsado (Quantel – Brilliant) com comprimento de onda centrado em 532 nm (Verde), energia máxima por pulso 180 mJ, duração de pulso 4 ns, e taxa de repetição de até 10 Hz. Para detecção do sistema é composta de um espectrômetro com fibras ópticas (EPP2000-HR, StellarNet Inc). Este sistema possui uma CCD altamente sensível de 2048 pixels, com uma faixa espectral de detecção de 190 nm – 400 nm e com resolução óptica em torno de 0.4 nm.

Na aquisição dos espectros LIBS-PD, utilizamos os dois feixes de lasers incidindo colinearmente na amostra de solo, com um atraso entre pulsos de 800 ns e com 40 mJ cada laser. Para o sistema LIBS-PS utilizamos um laser Verde com energia fixa em 80 mJ de energia. Após o preparo das amostras, utilizando um equipamento LIBS foram obtidos 30 espectros de emissão LIBS para cada pastilha de solo, sendo 15 espectros para LIBS-PS e 15 espectros utilizando LIBS-PD, em seguida foi calculada a média dos espectros.

3. Resultados e Discussão

Figura 1a apresenta dois típicos espectros LIBS para amostras de solo, sendo um para LIBS-SP e outro para LIBS-PD. A partir da análise dos espectros médios (Figura 1a) foi realizado um estudo comparativo entre as duas configurações LIBS, no qual observamos na figura 1(b) maior área do pico de emissão do Carbono (193,03 nm) utilizando um sistema LIBS-PD para todas as amostras.

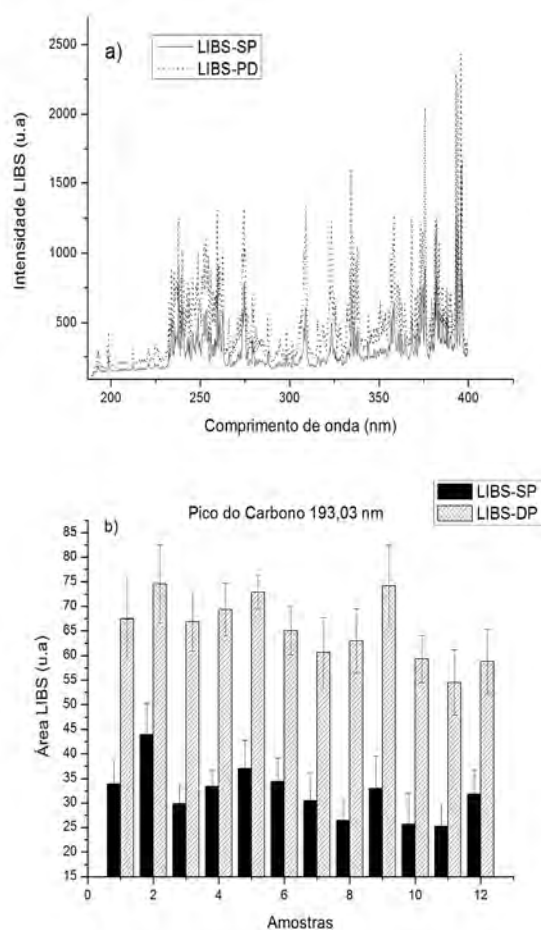


Figura 1. (a) Espectro LIBS de uma amostra de solo e (b) Área das amostras analisadas.

O aumento obtido de até três vezes nas áreas LIBS-PD comparado ao LIBS-PS é devido ao reaquecimento do plasma gerado pelo segundo pulso de laser, levando a uma produção mais eficiente de átomos do analito no estado excitado.

A partir dos resultados das medidas da concentração de Carbono utilizando o analisador elementar CHNS como referência, e as medidas de Carbono obtidas utilizando as técnicas LIBS, foi realizada a correlação para as amostras de solo onde obtivemos um valor $R=0,80$ (Coeficiente de Pearson) para as duas técnicas. Não foi possível obter uma melhora deste resultado devido à baixa resolução do espectrômetro utilizado e também devido à interferência do alumínio na linha do carbono analisado (Nicolodelli et al., 2014).

Também realizamos um estudo para calcular o limite de detecção (LOD) do carbono utilizando pastilhas de ácido bórico dopadas com Grafite, com porcentagem em massa de carbono variadas. A Figura 2 apresenta o gráfico da área LIBS da linha de Carbono (229,69 nm) versus a concentração de Carbono em massa da pastilha, utilizando as técnicas LIBS-PS e LIBS-PD.

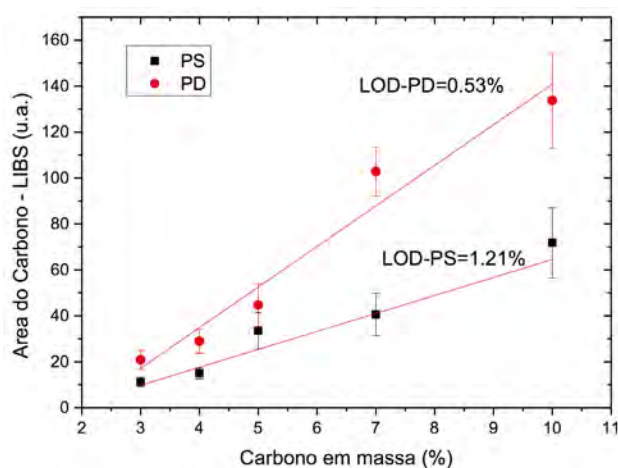


Figura 2. Sinal LIBS para linha do C versus % de C em massa.

O LOD pode ser determinado pela equação:

$$\text{LOD}=3\sigma/s \quad (1)$$

onde σ é o desvio padrão do branco da amostra e s é o coeficiente angular de calibração. Através do gráfico da figura 2 e da equação (1) obtemos os valores de limite de detecção: 1,21% para o LIBS-PS e 0,53 % para o LIBS-PD. Assim, verificamos uma melhora na sensibilidade da técnica LIBS-PD, pois o LOD diminui pela metade. Vários possíveis mecanismos tem sido propostos para tentar explicar essa melhora no sinal de emissão e consequentemente no LOD, dentre elas: i) efeito de aquecimento da amostra (interação do segundo pulso com a superfície modificada onde o primeiro pulso aquece a amostra) e ii) efeito de acoplamento pulso-plasma (interação do segundo pulso com o início da formação do plasma formado pelo primeiro pulso).

4. Conclusões

Concluimos que utilizando a técnica LIBS-PD, é possível obter uma melhora no LOD quando comparado com o LIBS convencional, no qual é muito importante devido as suas limitações. Mais estudos serão realizados futuramente com um espectrômetro de alta resolução espacial e temporal para resolver problema de interferências de linhas. Pretendemos com mais estudos alcançarmos limites de detecção ainda menores, de modo que possamos obter valores aceitáveis na literatura, quando comparado com técnicas de referência, mesmo trabalhando com amostras de solo que não requerem preparos com reagentes químicos.

Agradecimentos

Agradecemos ao CNPq (projetos nº 134649/2014-1, 403405/2013 e 479994/2013-7), à Fapesp (CE-POF - projeto nº Processo: 2012/24349-0 e 2013/07276-1) e à Embrapa (projetos 03.11.09.013.00.00 e 04.11.10.004.00.06.02) pelo apoio financeiro. Agradecemos também a Aline Segnini e Alfredo Augusto Pereira Xavier pelo fornecimento das amostras.

Referências

- METZGER, M.J.; ROUNSEVELL, M.D.A.; ACOSTA-MICHLIK, L.; LEEMANS, R.; SCHROTERE, D. The vulnerability of ecosystem services to land use change. *Agriculture, ecosystems and Environment*, v. 114, n. 1, p. 69-85, 2006.
- NICOLODELLI, G.; MARANGONI B.S.; CABRAL, J.S.; VILLAS-BOAS, P.R.; SENESI, G.S.; DOS SANTOS, C.H.; ROMANO, R.A.; SEGNINI, A.; LUCAS, Y.; MONTES, C.R.; MILORI, D.M.B.P. Quantification of total carbon in soil using laser-induced breakdown spectroscopy: a method to correct interference lines. *Applied Optics*, v.53, n.10, p. 2170-2176, 2014.
- SCUDERI, D.; ALBERT, O.; MOREAU, D.; PRONKO, P.P.; ETCHEPARE, J. Interaction of a laser-produced plume with a second time delayed femtosecond pulse, *Applied Physics Letters*, v.86, n. 7, p. 1-3, 2005.
- Kimble, J.M.; Lal, R.; Follett, R.F. Methods for assessing soil C pools, in R. Lal, J.M. Kimble, R.F. Follett and B.A. Stewart (ed.) *Assessment methods for soil carbon*, Lewis Publ, Boca Raton, FL., 2001.



SENSOR INDEPENDENTE NO MONITORAMENTO DA TEMPERATURA DO SOLO

V. Nascimento¹, O. Arf¹, M.C. Alves¹, R.A.F. Rodrigues¹, E.J. Souza¹, G.A.S. Brito¹, M.T. Sabundjian¹, P.R.T. Silva¹, L. Videira¹, E. Souza¹, J.P. Scrociato¹

(1) Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, UNESP, Av. Brasil, 56, 15385-000, Ilha Solteira, SP, vagnern@gmail.com, arf@agr.feis.unesp.br, mc Alves@agr.feis.unesp.br, ricardo@agr.feis.unesp.br, epitacio_jose@hotmail.com, gabrielbrito107@gmail.com, michelletraete@hotmail.com, pauloteodoro@agronomo.eng.br, ligia_videira@yahoo.com, eder-de-souza@hotmail.com, scrociato@gmail.com

Resumo: A temperatura do solo (TS) é um dos fatores mais importantes para o desenvolvimento das plantas. O uso do sensor independente é promissor, pois além de permitir saber a variação de TS em qualquer estágio fenológico da cultura e profundidade do solo, sem a necessidade de cabos no campo e de se deslocar até o campo de pesquisa para coletar os dados. Assim, o trabalho teve como objetivo avaliar a viabilidade técnica e a precisão do uso de um sensor independente no monitoramento da TS, numa área cultivada com arroz, em campo, após manejo do solo com escarificação mecânica e cultivo de plantas de cobertura (PC) em sistema de plantio direto implantado há 12 anos. O trabalho foi desenvolvido em Selvíria, MS, em um Latossolo Vermelho, textura argilosa, com delineamento em blocos casualizados disposto em esquema fatorial 5x2, com quatro repetições. Os tratamentos foram constituídos pela combinação de cinco PC (pousio, *Cajanus cajan*, *Crotalaria juncea*, *Urochloa ruziziensis* e *Pennisetum glaucum*) com e sem escarificação mecânica do solo. Os sensores foram instalados a 0,05 m abaixo do nível do solo, e programados para realizarem leituras a cada 8 horas (6h00, 14h00 e 22h00) do dia. A aplicação de sensor independente no monitoramento da temperatura do solo na agricultura foi viável, eficaz e prática, com redução de custos com mão-de-obra na realização das leituras periódicas consecutivas; o mesmo apresenta interrupção de leituras, devido a fatores desconhecidos, necessitando repetições por tratamento.

Palavras-chave: *Oryza sativa* L., compactação, coberturas protetoras, escarificação, irrigação por aspersão.

INDEPENDENT MONITORING SENSOR IN SOIL TEMPERATURE

Abstract: The soil temperature (TS) is one of the most important for plant growth factors. The use of independent sensor is promising, because besides allowing to know the variation of TS in any phenological stage of the crop and soil depth, without the need for cables in the field and move up the field survey to collect the data. Thus, the study aimed to assess technical feasibility and the accuracy of the use of independent sensor to monitor the TS in crop development in rice field after soil no-tillage with chiseling and cultivation of cover crops (PC) in NTS implanted 12 years. The study was conducted in Selvíria, MS, Brazil, in an Oxisol, clayey, with a randomized block design arranged in a 5x2 factorial arrangement with four replications. The treatments were a combination of five PC (fallow, *Cajanus cajan*, *Crotalaria juncea*, *Urochloa ruziziensis* and *Pennisetum glaucum*) with and without mechanical soil scarification. The sensors were installed 0.05 m below the soil surface, and programmed to carry out readings every eight hours (6:00 a.m., 14:00 and 22:00) of the day. The application of independent sensor to monitor the soil temperature in agriculture was viable, effective and practical, with cost reduction with hand labor in performing the consecutive periodic, in addition, presents interrupt readings due to unknown factors need replicates per treatment.

Keywords: *Oryza sativa* L., compression, protective covers, scarification, sprinkler irrigation.

1.Introdução

A temperatura do solo (TS) é um fator que influencia na germinação das sementes, no enraizamento de estacas, no crescimento das raízes, na atividade de microrganismos, na disponibilidade e absorção de nutrientes da solução do solo, no teor de água e nas reações de formação do solo”. (MALAVOTA, 2006). Desta forma, conhecer a TS e os métodos de mensurar a mesma são fundamentais. Entre os métodos de medida de TS encontram-se os termômetros e termopares (termômetros de mercúrio e sensores digitais fixos e portáteis) conectados a cabos que inseridos no perfil solo mensuram a TS, porém os mesmos exigem mão-de-obra permanente e custos elevados de instalação e manutenção (estações meteorológicas) e cabos. O uso do sensor independente é promissor, pois além de permitir saber a variação de TS em qualquer estágio fenológico da cultura comercial e profundidade do solo desejada, pode-se prever se o calor afetou o crescimento das raízes e a absorção de nutrientes, etc, refletindo em maiores produtividades, além disso, não necessita mão-de-obra permanente e sem necessidade de cabos acopla-

dos no campo, realizando leituras consecutivas periódicas. Assim, o objetivo do projeto foi avaliar a viabilidade técnica e a precisão do uso de sensor independente no monitoramento da TS num período de desenvolvimento da cultura arroz em campo, após manejo do solo com escarificação mecânica e cultivo de plantas de cobertura em sistema de plantio direto implantado há 12 anos.

2. Material e Métodos

2.1. Descrição e imagens do sensor independente e adaptador

O sensor independente agrupa à memória, relógio e calendário, em um mesmo circuito integrado (SAKAMOTO et al., 2004). Esse dispositivo realiza medidas de temperatura sem a necessidade de cabos, e de se deslocar até o campo de pesquisa para coletar os dados, registrando-os em uma memória protegida (ROSA et al., 2009). O circuito integrado é inserido em uma cápsula de aço inox que lhe garante alta resistência a ambientes severos, conferindo-o estabilidade mecânica. Este sensor independente foi programado por meio de um software (Figura 2, F), para obtenção leituras com intervalos de 8 horas. Na Figura 1, tem-se o modelo de sensor usado na pesquisa (Figura 1, A, B e C) e seu adaptador (Figura 1, D) para calibração e descarregamento de dados em coletor de dados.

2.2. Delineamento experimental

O delineamento experimental foi de blocos casualizados dispostos em um esquema fatorial 5x2 para o arroz, com 4 repetições. Os tratamentos foram constituídos pela combinação de cinco plantas de cobertura (pousio, *Cajanus cajan*, *Crotalaria juncea*, *Urochloa ruziziensis* e *Pennisetum glaucum*) com e sem escarificação mecânica do solo.

2.2.1. Programação do Sensor

A programação é simples e rápida, ajustando o horário de acordo com o fuso local, intervalos de leituras previstas, anotação do horário e data antes da instalação do sensor em campo. Essa programação é feita com o sensor (Figura 1, A) conectado a um adaptador (Figura 1, D) e o computador e com o auxílio de um software é realizada a programação individual do mesmo.

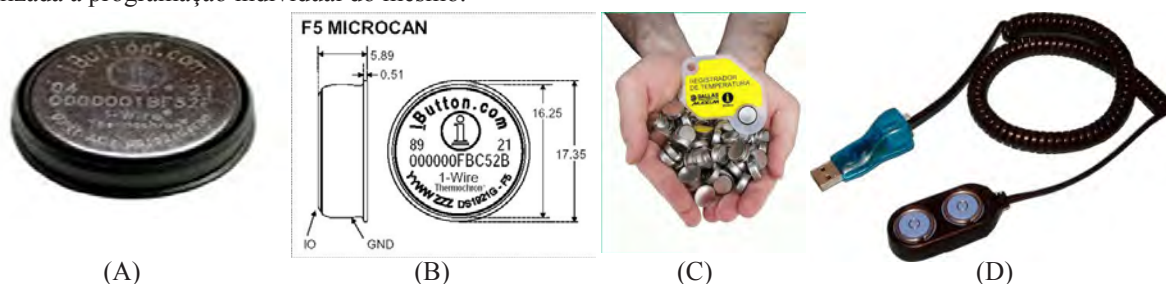


Figura 1. Fotografia e detalhes do sensor independente (A, B e C) e seu adaptador (D).

2.2.2. Descrição da metodologia de monitoramento da temperatura do solo (TS)

Avaliou-se a temperatura do solo entre os dias 15/01 a 25/2/2013 (20 dias antes e 20 dias após o florescimento pleno do arroz), correspondendo há 40 dias. Os sensores foram instalados a 0,05 m abaixo do nível do solo, e programados para realizarem leituras a cada 8 horas (6h00, 14h00 e 22h00) do dia, sendo usado um sensor por tratamento (Figura 2, E, G e H). Os valores lidos pelo sensor foram gravados em bloco de notas (Figura 2, F) e importados para Excel para apresentação dos dados obtidos e confecção de gráficos.





Figura 2. Esquema mostrando a prof. (cm) do sensor em campo (E), software de comunicação (F), estaca com sensor calibrado (G) e instalado na entrelinha da cultura do arroz (H).

3. Resultados e Discussão

No período de estudo foi possível obter 2.048 leituras de TS. Foram necessárias apenas duas idas ao campo, para instalar os sensores e para retirá-los. Das leituras obtidas verificou-se que o cultivo anterior de milho com e sem escarificação do solo (Figura 3, 4 e 5) apresentou baixa condutividade térmica produzindo maior variação de TS, consequentemente, as TS são mais baixas em profundidade exercendo um excelente efeito de isolante térmico, desenvolvendo perfis de TS mais amenos em profundidade, embora, na cobertura a variação possa ser grande. Provavelmente, devido a alta produção de massa seca da parte aérea (MSPA) do milho com ($13,40 \text{ Mg ha}^{-1}$) e sem ($12,47 \text{ Mg ha}^{-1}$) escarificação mecânica do solo, favorecendo baixa condutividade térmica. Resultado semelhante ao encontrado por LIER (2010), que verificou maior variação de TS próximo da superfície (ainda que o coeficiente de reflexão seja alto) por que a condutividade térmica é baixa.

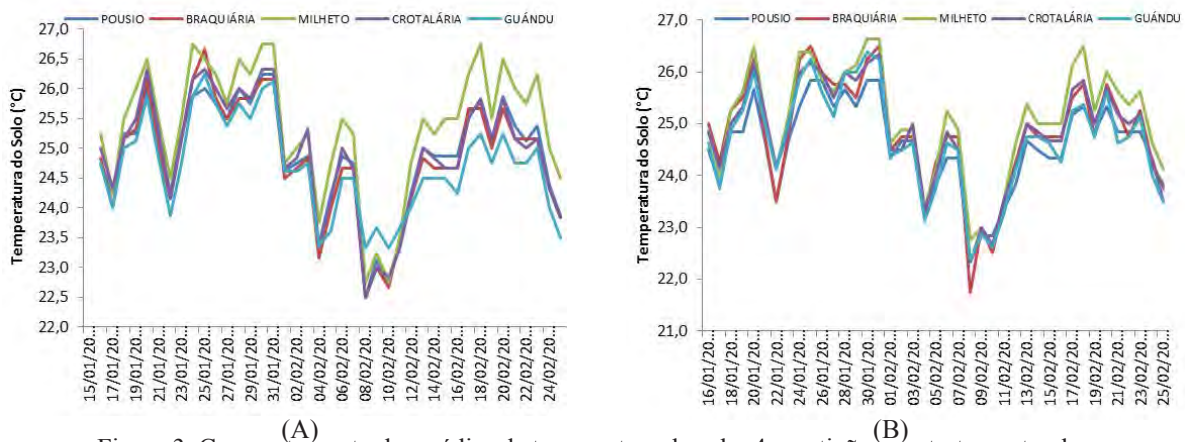


Figura 3. Comportamento das médias da temperatura de solo, 4 repetições por tratamento, do sensor instalado na profundidade de 0,05 m abaixo do nível do solo, as 06h00 nas 5 PCs sem (A) e com (B) escarificação mecânica do solo ($^{\circ}\text{C}$), durante o período de 20 dias antes e 20 dias após o florescimento pleno do arroz de terras altas (40 dias), Selvíria, MS, 2013.

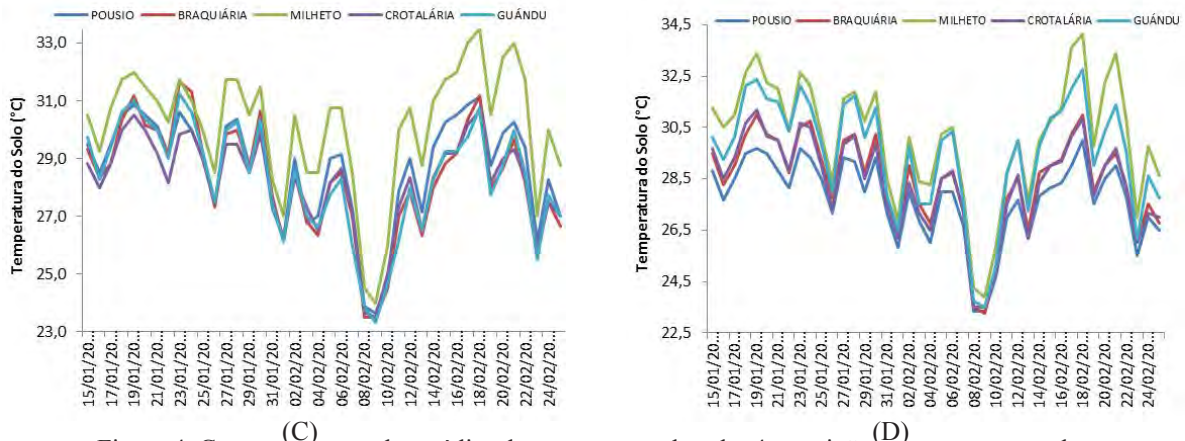


Figura 4. Comportamento das médias da temperatura de solo, 4 repetições por tratamento, do sensor instalado na profundidade de 0,05 m abaixo do nível do solo, as 14h00 nas 5 PCs sem (C) e com (D) escarificação mecânica do solo ($^{\circ}\text{C}$), durante o período de 20 dias antes e 20 dias após o florescimento pleno do arroz de terras altas (40 dias), Selvíria, MS, 2013.

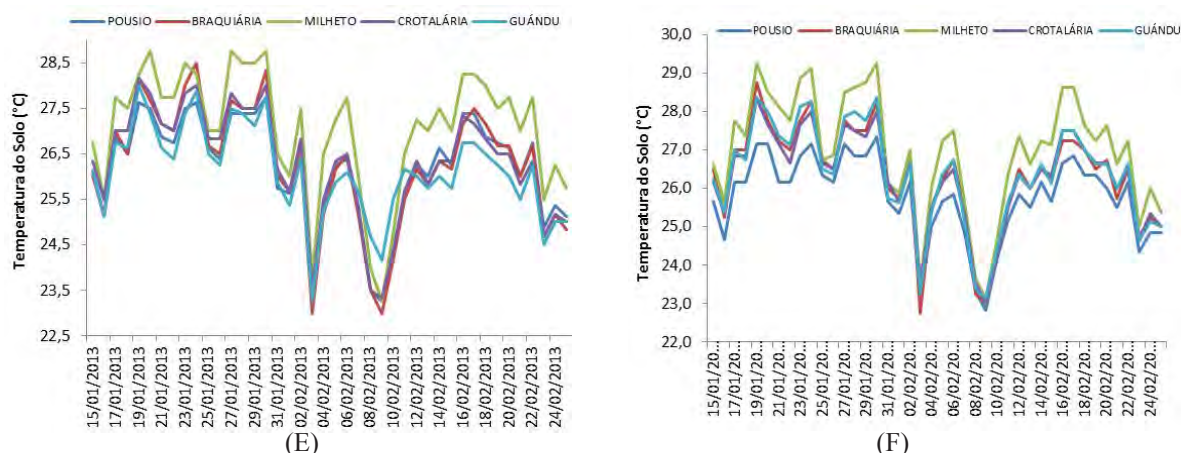


Figura 5. Comportamento das médias da temperatura de solo, 4 repetições por tratamento, do sensor instalado na profundidade de 0,05 m abaixo do nível do solo, as 22h00 nas 5 PCs sem (E) e com (F) escarificação mecânica do solo (°C), durante o período de 20 dias antes e 20 dias após o florescimento pleno do arroz de terras altas (40 dias), Selvíria, MS, 2013.

O solo sob guandú (Figura 4 e 5), mostrou-se com alta condutividade térmica apresentando uma pequena variação na cobertura, em decorrência de uma mais eficiente transmissão de calor nessa camada. Como consequência, abaixo dela, as temperaturas são mais elevadas. Provavelmente, devido a baixa produção de MSPA (8,30 Mg ha⁻¹), favorecendo a alta condutividade térmica.

4. Conclusões

A aplicação de sensor independente no monitoramento da temperatura do solo na agricultura foi viável, eficaz e prática, com redução de custos com mão-de-obra na realização das leituras periódicas consecutivas nas culturas agrícolas, sem necessidade de cabos conectados; o mesmo apresenta interrupção de leituras devido a fatores desconhecidos, necessitando repetições por tratamento. O milho com e sem escarificação proporcionaram maiores amplitudes térmicas e temperaturas médias; o guandú com e sem escarificação proporcionou menores amplitudes térmicas e temperaturas médias.

Agradecimentos

À FAPESP pela bolsa de doutorado ao primeiro autor (PROCESSO N°. 2012/05945-0) e ao CNPq pela bolsa de iniciação científica (Lígia Videira) e de treinamento técnico (Eder de Souza) e pelo apoio financeiro à pesquisa de ambas (CHAMADA UNIVERSAL-MCTI/CNPq N° 14/2013).

Referências

- MALAVOLTA, E. Manual de nutrição de plantas, São Paulo: Agronômica, 2006. 638 p.
- LIER, Q.J van. Física do solo. Viçosa: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2010. 298p.
- ROSA, C.E.; RODRIGUES, R. A. F.; ALVES, M. C. Variação da temperatura do solo em áreas de recuperação de solo degradado. Revista UNIJALES, Jales, n. 1, p.1-6, 2009.
- SAKAMOTO, J.M.S.; SAKAMOTO, L.L.S.; SILVA, A.C.R.; RODRIGUES, R.A.F. . Avaliação de um Sistema Automático de Medidas de Temperaturas. In: WCETE'2004 - WORLD CONGRESS ON ENGINEERING AND TECHNOLOGY EDUCATION (Engineering Education in the Changing Society), 2004, Guarujá. Anais...Santos, 2004. p. 797-801. CD-ROM.



USO DE IMAGENS AÉREAS PARA AVALIAÇÃO DA COBERTURA DO SOLO EM SISTEMAS DE PRODUÇÃO DE GRÃOS NO ESTADO DE SERGIPE

E.P. Pacheco¹, I. de Barros¹

(1) Embrapa Tabuleiros Costeiros, Avenida Beira Mar, 3250, 49025-040, Aracaju, SE, edson.patto@embrapa.br, inacio.barros@embrapa.br

Resumo: A semeadura simultânea de milho com espécies forrageiras pode proporcionar boa cobertura do solo após a colheita dos grãos, e pode ser usada com dupla finalidade: a) pastagem no sistema integração lavoura pecuária; b) formação de cobertura morta no sistema plantio direto. Esse trabalho teve como objetivo avaliar a utilização de imagens aéreas digitais para mensuração da cobertura do solo em sistemas de produção de milho e soja em área de transição dos Tabuleiros Costeiros e Agreste de Sergipe. O delineamento experimental foi em blocos ao acaso, com quatro repetições, e seis tratamentos: 1) milho monocultivo em preparo do solo convencional (MMPC); 2) soja monocultivo em preparo do solo convencional (SMPC); 3) milho monocultivo em plantio direto (MMPD); 4) soja monocultivo em plantio direto (SMPD); 5) milho consórcio com *Brachiaria decumbens* em plantio direto (MBDPD) e 6) milho consórcio com *Brachiaria ruziziensis* em plantio direto (MBRPD). Após a colheita do milho e da soja, a cobertura do solo foi avaliada em duas épocas (30 e 105 dias após a colheita) por meio da interpretação de imagens digitais obtidas por uma câmera GoPro estabilizada por um gimbal instalado em um Drone radio controlado, que foi utilizado para sobrevoar as parcelas experimentais. A utilização de Drones para obtenção de imagens aéreas é viável para avaliação da uniformidade da cobertura do solo em sistemas de produção de grãos e pastagens. A utilização de imagens aéreas para avaliação da cobertura do solo deve ser associada a métodos clássicos de quantificação da massa da cobertura por área.

Palavras-chave: drone, SisCob, plantio direto, *Brachiaria*.

USE OF AERIAL IMAGES FOR EVALUATION OF COVER SOIL IN GRAIN PRODUCTION SYSTEMS IN SERGIPE STATE

Abstract: The simultaneous sowing of forages and maize can provide good coverage of the soil after harvest of grain, and can be used with dual purpose: a) grazing livestock in farming system; b) mulch for no-tillage systems. This study aimed to evaluate the use of digital aerial images to measure ground cover in the production systems of corn and soybeans in transition region of the Coastal Tablelands and Agreste of Sergipe. The experimental design was a randomized block with four replications and six treatments: 1) corn monoculture in conventional tillage (MMPC); 2) soy monoculture in conventional tillage (SMPC); 3) monoculture corn no-tillage (MMPD); 4) monoculture soybean no-tillage (SMPD); 5) Corn intercropped with *Brachiaria decumbens* in no-tillage (MBDPD) and 6) maize intercropped with *Brachiaria ruziziensis* in no-tillage (MBRPD). After the harvest of corn and soybeans, the ground cover was assessed (30 and 105 days after harvest) by interpretation of digital images obtained by GoPro camera stabilized by a gimbal installed on a radio-controlled Drone, which was used to fly the experimental plots. Using Drones to obtain aerial images is feasible to evaluate the uniformity of the soil cover in the production of grain and pasture systems. The use of aerial imagery for assessment of ground cover should be linked to classic methods of quantification of the mass of the coverage area.

Keywords: drone, SisCob, no-tillage, *Brachiaria*.

1. Introdução

A produção de milho tem um papel de destaque no desenvolvimento do Nordeste brasileiro, sendo mais expressiva em áreas de cerrados situadas no oeste baiano, sul do Maranhão e sudoeste piauiense, e em áreas do agreste, localizadas nos estados da Bahia e Sergipe, onde predominam sistemas de produção mais tecnificados (CARVALHO et al., 2010). O sistema convencional de preparo do solo com grades é frequentemente utilizado na cultura do milho em Sergipe por questões práticas, que estão relacionadas ao elevado rendimento e facilidades operacionais. No entanto, devido à suscetibilidade a erosão e as elevadas taxas de perda de matéria orgânica a que os solos são submetidos neste tipo de preparo, associado ao monocultivo, a adoção de sistemas de cultivo conservacionistas deve ser priorizada a fim de manter a cobertura do solo, auxiliar na fixação do carbono e preservar a matéria orgânica e estrutura do solo, contribuindo efetivamente para sustentabilidade da produção.

O plantio de espécies forrageiras consorciadas com culturas anuais tem se mostrado uma técnica eficiente e economicamente viável como método de formação, recuperação e renovação de pastagens (JAKELAITIS et al., 2004). O estabelecimento do consórcio pode acontecer pela semeadura simultânea da cultura anual e da forrageira, ou a partir da semeadura da cultura anual e da germinação natural das sementes de forrageiras existentes no solo. Após a colheita da cultura anual, tem-se a pastagem formada e disponível para utilização animal. Várias culturas anuais têm sido utilizadas para essa finalidade, sendo o milho, destinado à produção de grãos ou silagem, preferencialmente empregado. A predominância do milho nestes sistemas ocorre em função da tradição de cultivo, do grande número de cultivares comerciais adaptados às diferentes regiões ecológicas do Brasil, à excelente adaptação quando utilizado em consórcio e à facilidade de cultivo. A inclusão de gramíneas e leguminosas forrageiras em integração com o milho tem o duplo propósito de produzir massa verde suplementar para a alimentação animal e palha para cobertura morta do solo, sobretudo na entressafra (JAKELAITIS et al., 2004).

Uma das formas de avaliar a eficiência de um sistema de cultivo conservacionista, como o plantio direto, é determinar como e o quanto a superfície do solo permanece coberta por palha e/ou vegetação. A cobertura do solo pode ser medida por meio de imagens aéreas digitais processadas por programas computacionais, como por exemplo o SisCob, desenvolvido pela Embrapa Instrumentação Agropecuária. O SisCob é uma ferramenta para a análise da cobertura sobre o solo, que utiliza técnicas de classificação e processamento de imagens digitais para quantificar alterações e gerar mapas temáticos, a partir de padrões de cores pré-definidos (JORGE e SILVA, 2009). Esse sistema tem como fundamento o estabelecimento de uma escala de matizes, definidas por tonalidades e cores distintas, que compõe uma rede neural artificial, auxiliando na análise de uma imagem selecionada. A partir do reconhecimento da rede neural (padrão de cores), anteriormente definida pelo especialista, ocorre a classificação da imagem, o que possibilita a quantificação de cada grupo formado, sendo os resultados expressos na forma de porcentagem, em relação à área total da imagem.

Esse trabalho teve como objetivo avaliar a utilização de imagens aéreas digitais para mensuração da cobertura do solo em sistemas de produção de milho e soja na transição dos Tabuleiros Costeiros e Agreste de Sergipe.

2. Materiais e Métodos

O estudo foi realizado em um experimento de campo, conduzido na safra 2013, em um Argissolo vermelho amarelo, textura argilosa, distrófico e relevo ondulado (EMBRAPA, 2013), na Estação Experimental Jorge Sobral da Embrapa Tabuleiros Costeiros localizada no município de Nossa Senhora das Dores, SE, com coordenadas geográficas 10°27'S e 37°11'W, altitude média de 200 m, temperatura média de 26°C e pluviosidade média anual de 1150 mm.

O delineamento experimental foi em blocos ao acaso, com quatro repetições, e seis tratamentos: 1) milho monocultivo em preparo do solo convencional (MMPC); 2) soja monocultivo em preparo do solo convencional (SMPC); 3) milho monocultivo em plantio direto (MMPD); 4) soja monocultivo em plantio direto (SMPD); 5) milho consórcio com *Brachiria decumbens* em plantio direto (MBDPD) e 6) milho consórcio com *Bracharia ruziziensis* em plantio direto (MBRPD). Todas as operações de preparo do solo, pulverizações, semeadura, e colheita foram realizadas mecanicamente, com exceção da adubação de cobertura que foi manual. A semeadura simultânea do milho com as braquiárias foi realizada utilizando a técnica da mistura das sementes das forrageiras com o fertilizante, com regulagem de distribuição no sulco de plantio abaixo das sementes de milho (cultivar AG 7088 RR), que foram distribuídas com densidade de semeadura de 70.000 sementes/ha. A adubação foi realizada na proporção de 200 100 80 kg/ha de N P K, respectivamente, sendo que todo N foi colocado em cobertura quando o milho apresentava quatro folhas, e a soja com 00 100 80 kg/ha de N P K, respectivamente. As 24 parcelas experimentais apresentavam dimensões de 10 x 40 m (400 m²), correspondendo a 20 linhas de plantio no espaçamento de 0,5 m, com 40 m de comprimento. A colheita mecânica das parcelas foi realizada no dia 12 de novembro de 2013, quando os grãos de milho e soja apresentavam 13% de umidade.

Para avaliação da cobertura do solo foram obtidas imagens nos dias 12/12/2013 e 25/02/2014, correspondendo a 30 e 105 dias após a colheita do milho e da soja. Para obtenção das imagens aéreas foi utilizado um Drone radio controlado do tipo quadricóptero, equipado com gimbal de dois eixos para estabilização da câmera GoPro Hero3, que capturava uma foto com resolução de 11MP, a cada 2 segundos enquanto o quadricóptero sobrevoava as parcelas experimentais. As fotos, selecionadas para cada tratamento em cada repetição, foram recortadas para retirada das bordaduras utilizando o programa Paint Brush, para posterior classificação no programa SisCob 1.0 (JORGE e SILVA, 2009) em uma rede neural com três cores pré-definidas: cinza = solo, amarelo = palha e verde = vegetação, para cálculo da porcentagem de cobertura da área das parcelas por cada padrão de cor.

As médias das porcentagens de áreas cobertas com solo, palha e verde foram submetidas à análise de variância e teste de média Scott Knott ao nível de 5% de probabilidade.

3. Resultados e Discussão

Na Figura 1 são apresentadas as imagens originais recortadas (parte superior) e suas respectivas classificações em rede neural com as três cores padrão escolhidas (parte inferior). A Figura 1-A demonstra uma situação de cobertura com mais de 90% de vegetação, caso dos tratamentos com braquiária, em comparação com tratamentos com maior parte de cobertura do solo com palha (Figura 1-B), e com uma condição com maior porcentagem de solo exposto apresentado pelos tratamentos com soja (Figura 1-C). Os valores numéricos obtidos em cada

tratamento são apresentados na Tabela 1, com as médias das porcentagens de solo exposto e coberto com palha ou vegetação nos diferentes sistemas de produção milho e soja.

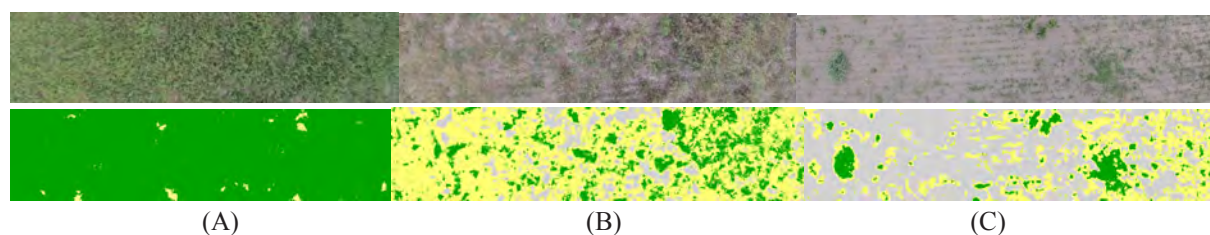


Figura 1. Exemplo de classificação de redes neurais para imagens obtidas 105 dias após a colheita: (A) - área cultivo de milho em plantio direto simultâneo com braquiária; (B) - área de cultivo de milho em plantio direto e mono cultivo e (C) - área de cultivo de soja em plantio direto e mono cultivo.

Aos 30 dias após a colheita do milho, os tratamentos com soja em mono cultivo (SMPC e SMPD), independente se o plantio foi direto ou convencional, foram os que apresentaram a maior porcentagem de solo exposto (87 e 85 %, respectivamente), mostrando que o monocultivo com soja deixa o solo descoberto e vulnerável ao processo erosivo (Tabela 1).

Tabela 1. Porcentagem de área com solo exposto (Solo), coberta por Palha e coberta por vegetação (Verde) para seis sistemas de cultivo de milho e soja, Sergipe, safra 2013.

Tratamentos	30 dias após a colheita (12/12/13)			105 dias após a colheita (25/02/14)		
	Solo (%)	Palha (%)	Verde (%)	Solo (%)	Palha (%)	Verde (%)
MMPC	10 b	77 a	13 b	4 b	51 a	45 b
SMPC	87 a	8 c	5 b	42 a	38 b	20 c
MMPD	5 c	84 a	1 b	9 b	58 a	33 b
SMPD	85 a	8 c	7 b	48 a	38 b	14 c
MBDPD	2 c	60 b	38 a	0 b	9 c	91 a
MBRPD	0 c	63 b	37 a	0 b	10 c	90 a
CV	12,69	19,10	54,18	31,05	26,64	24,63

MMPC - milho monocultivo em preparo do solo convencional; SMPC - soja monocultivo em preparo do solo convencional; MMPD - milho monocultivo em plantio direto; SMPD - soja monocultivo em plantio direto ; MBDPD -milho consórcio com *Brachiaria decumbens* em plantio direto; MBRPD - milho consórcio com *Brachiaria ruziziensis* em plantio direto.

As áreas cultivadas com milho apresentam uma exposição do solo abaixo de 10% aos 30 dias após a colheita (Tabela 1), mesmo em sistema de mono cultivo com preparo convencional do solo, demonstrando a razoável quantidade de palha proporcionada por essa cultura. Observa-se ainda que na primeira avaliação, os tratamentos com braquiária apresentaram significativamente maior cobertura verde em relação aos demais tratamentos, o que resultou uma cobertura de 90 e 91 % do solo com massa verde para os tratamentos MBRPD e MBDPD, respectivamente, que somado a quantidade de palha resulta em 100% de solo coberto 105 dias após a colheita (Tabela 1).

Um das vantagens que podem ser atribuídas à utilização de Drones na avaliação da cobertura do solo, é grande superfície que pode ser avaliada em um curto espaço de tempo e a velocidade na obtenção dos resultados em relação aos métodos tradicionais, como a determinação da quantidade de matéria seca por área, obtida por meio da coleta e secagem da palha e/ou material verde, contidos na área conhecida de quadros lançados ao acaso nas parcelas experimentais. Entretanto, por se tratar de uma avaliação bidimensional, por meio das imagens aéreas não é possível quantificar a espessura da cobertura do solo e, conseqüentemente, a sua quantidade em massa por área. Como exemplo, na Tabela 1 observa-se que para os tratamentos MBDPD e MBRPD ocorreu uma diminuição da quantidade de palha de 60% para 9% e de 63% para 10%, respectivamente, quando a cobertura foi avaliada aos 30 e 105 dias após a colheita. No campo pode-se observar que isso não uma verdade, sendo que, a maior parte dessa palha permanecia sobre o solo aos 105 dias após a colheita, porém coberta pela folhagem verde das braquiárias que impediu a detecção da palha pelas imagens aéreas, na segunda época de avaliação. Esse fato demonstra que o uso de imagens aéreas para avaliação da cobertura do solo deve ser associado à quantificação da mesma por métodos clássicos. Apesar da imagem aérea não quantificar a massa da cobertura, ela apresenta a vantagem de informar rapidamente a uniformidade da distribuição por classe, servindo como uma ótima ferramenta para determinação do índice de desenvolvimento vegetativo das forrageiras destinadas à cobertura do solo e/ou pastagem no sistema plantio direto e integração lavoura pecuária.

4. Conclusões

A utilização de Drones para obtenção de imagens aéreas é viável para avaliação da uniformidade da cobertura do solo em sistemas de produção de grãos e pastagens.

A utilização de imagens aéreas para avaliação da cobertura do solo deve ser associada a métodos clássicos de quantificação da massa da cobertura por área.

Agradecimentos

Agradecemos a Fundação de Apoio à Pesquisa e à Inovação Tecnológica do Estado de Sergipe - FAPI-TEC/SE, pelo auxílio financeiro à pesquisa.

Referências

- CARVALHO, H. W. L. de. et al. Desempenho de híbridos simples no Nordeste brasileiro: safra 2008/2009. Aracaju: EMBRAPA-CPATC, 2010, 20p. (EMBRAPA-CPATC, Comunicado Técnico, 90).
- EMBRAPA, Embrapa Solos, Sistema brasileiro de classificação de solos. 2ª edição, Rio de Janeiro, 2006, 300p.
- JAKELAITIS, A. et al. Manejo de plantas daninhas no consórcio de milho com capim-braquiária (*Brachiaria decumbens*). Planta Daninha, v. 22, n. 3, p. 553-560, 2004.
- JORGE, L. A. C.; SILVA, D. J. C. B. SisCob: manual de utilização. São Carlos: EMBRAPA Instrumentação Agropecuária, 2009. 18 p.



ANÁLISE DOS NÍVEIS DE VIBRAÇÃO EM TRATOR CABINADO E SEM CABINE

L.S. Doimo¹, J.E.G. dos Santos², G.A. G. Moraes¹, F.C.S. Sperotto¹, S.V. Almeida¹, R.A. Pollo¹

(1) Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, FCA/UNESP, Rua José Barbosa de Barros, 1780, 18610-307, Botucatu, SP, lucasdoimo@yahoo.com.br, gomesdemoraes@gmail.com, felipesperotto@fca.unesp.br, samanthaalmeida54@gmail.com, rapollo@fca.unesp.br

(2) Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, FEB/UNESP, Avenida Engenheiro Luiz Edmundo C. Coube, 14-01, 17033-360, Bauru, SP, guarneti@feb.unesp.br

Resumo: O presente trabalho teve como objetivo avaliar os níveis de vibração em dois tratores, um com e outro sem cabine, em duas diferentes rotações do motor (rotação lenta 900rpm e à 1700rpm). O estudo foi conduzido nas dependências da Universidade Estadual Paulista/ Faculdade de Ciências Agrônômicas de Botucatu/SP. Os tratores utilizados foram um sem cabine com 89kW de potência nominal no motor e outro cabinado com 65kW. O delineamento experimental foi inteiramente casualizado com submissão dos dados à análise estatística e comparação de médias pelo teste de Tukey a 5% de probabilidade. Com a realização do trabalho pode-se observar que com o motor em rotação lenta o trator de 65kW, com menor tempo de uso, teve níveis de vibração mais elevados do que o trator de 89kW, com maior tempo de uso, situação esta que foi invertida quando a rotação foi elevada para 1700rpm. Concluiu-se que o tempo de uso das máquinas influenciou nos níveis de vibração e que a cabine realmente funcionou como um isolante para às vibrações que podem vir a atingir o posto de operação das máquinas.

Palavras-chave: vibração, cabine, trator, operador.

ANALYSIS OF VIBRATION LEVELS IN TRACTOR WITH AND WITHOUT CABIN

Abstract: This study aimed to evaluate the vibration levels in two tractors, one with and one without cabin, in two different engine rpm (slow rotation 900rpm and 1700rpm). The study was conducted in the dependencies of the Paulista State University / Faculty of Agronomic Sciences, Botucatu / SP. The tractors used were one without cabin with nominal power of 89kW engine and other with cabin with nominal power of 65kW engine. The experimental design was completely randomized with submission of data to statistical analysis and comparison of means by Tukey test at 5% probability. With the accomplishment of the work can be seen that with the engine at low rpm the tractor with 65kW, with less time of use, had higher levels of vibration than the tractor with 89kW with longer time of use, situation that was reversed when the rotation was increased to 1700rpm. It was concluded that the time of use of the machines influenced the levels of vibration and that the cabin really worked as an insulator for vibration that may reach to the rank of machine operation.

Keywords: vibration, cabin, tractor, operator.

1. Introdução

A utilização de tratores é indispensável e essencial na agricultura moderna. Operações como preparo de solo, adubação, plantio, pulverização entre outras, são desenvolvidas com o auxílio dessas máquinas. O uso de tecnologia na fabricação de novos tratores é cada vez maior, sendo que, esse ganho em modernidade é repassado para os produtores em forma de menores perdas na produção, como por exemplo atividades de adubação, pulverização e semeadura melhoradas, economizando em insumos agrícolas e menores gastos com manutenção e consumo de combustível pelos tratores, refletindo diretamente no aumento da produtividade pelas culturas e na lucratividade do produtor rural. No entanto, apesar de serem máquinas eficientes em relação a operações em campo, os tratores apresentam falhas em seus projetos que levam ao surgimento de vibrações em várias partes da sua estrutura (LIMA *et al.*, 2005).

Alguns trabalhos estão sendo realizados, com o objetivo de avaliar a influência da vibração no corpo do operador, seguindo as diretrizes e normas estabelecidas pelo Ministério do Trabalho e Emprego. Segundo Jain *et al.*, (2008) avaliando a vibração no posto de operação, concluíram que, a utilização de amortecedores e molas no assento do operador tem importante papel na minimização dessa vibração.

A norma brasileira NBR 10082 - Vibração Mecânica de Máquinas com Velocidades de Operação de 600 a 15000rpm – Bases para especificação e padrões de avaliação, auxilia na avaliação da vibração de máquinas normais considerando a confiabilidade, segurança e percepção humana (ABNT, 2011).

Debiasi, Schlosser e Pinheiro (2004) disseram que a eficiência com que o sistema homem-máquina executa suas funções depende de diversos fatores e que a ergonomia age sobre estes fatores, buscando otimizá-los para aumentar a eficiência do sistema de forma a beneficiar o homem, melhorando assim seu rendimento durante a jornada de trabalho e preservando sua saúde. MURREL (1965) expõe alguns destes fatores, entre os quais destacam-se, no âmbito da operação de tratores agrícolas, as condições ambientais do posto de operação (temperatura, luz, umidade do ar), ruídos, vibrações, comandos e assento do operador.

Os tratores que estão em operação, em sua maioria, apresentam problemas de conforto e segurança para os operadores. Em geral, produzem vibrações de baixa frequência, que são transmitidas para o posto do operador e para todas as partes do corpo do trator (SERVADIO *et al.* 2007). Estas vibrações podem gerar problemas mecânicos nas partes componentes do trator e também de maneira mais preocupante gerar danos à saúde do operador.

Na prática, as vibrações consistem de uma mistura complexa de diversas ondas, com frequências e direções diferentes. A partir da análise desses componentes, é possível calcular o nível médio das vibrações (SANTOS FILHO *et al.* 2003,). Segundo Tewari & Dewangan (2009), a redução da vibração, além de diminuir o estresse do operador, permite melhorar sua qualidade de vida, o que pode diminuir os danos causados pela fricção entre peças e componentes da máquina.

2. Materiais e Métodos

O presente trabalho foi realizado no Núcleo de Ensaio de Máquinas e Pneus e Agrofloreais - NEMPA pertencente a Faculdade de Ciências Agrônomicas – FCA/Unesp em Botucatu – SP. Foram realizadas coleta dos dados de vibrações estruturais em dois tratores distintos, os quais encontravam-se estáticos, com motor em rotação lenta, equivalente à 900rpm, e à 1700 rpm.

O trator sem cabine utilizado foi um SLC John Deere modelo 6600 4x2 TDA fabricado no ano de 1997 e com 89kW de potência nominal no motor, apresentava pneus dianteiros com medidas 23.1-30 e traseiros 14.9-26. A segunda avaliação foi feita em um trator cabinado da marca New Holland modelo TL85E 4x2 TDA fabricado no ano de 2014 e com 65kW de potência nominal no motor, apresentava pneu dianteiros com medidas 14.9-24 e traseiros 18.4-34, ambos tratores estavam com os rodados devidamente calibrados.

No momento da coleta de dados a temperatura média era de 23,5°C, a umidade relativa do ar encontrava-se em 76% e a pressão atmosférica 701,75 mmHg, dados estes obtidos da Estação Meteorológica do Departamento de Solos e Recursos Ambientais da FCA - Unesp.

A obtenção dos valores de vibração foi feita através de um medidor Instrutherm – MV690, devidamente calibrado, a grandeza primária utilizada foi a aceleração, expressa em $m.s^{-2}$, baseada na norma ISO (2009). Em cada ponto que o acelerômetro foi fixado foram feitas 3 leituras.

O delineamento experimental utilizado foi inteiramente casualizado e posteriormente os valores foram submetidos à comparação de médias pelo teste de Tukey, feita pelo programa SISVAR versão 5.3, ao nível de 5% de probabilidade.

O acelerômetro foi fixado em diferentes pontos nos tratores, coletando-se desta forma a vibração estrutural total dos mesmos. O acelerômetro foi fixado na base do assento do operador (BAO), no chassi de acoplamento do motor (CAM), no diferencial (DI), no motor (MO), na base da plataforma do operador (POB), na fixação da plataforma do operador (POF), no sistema de controle de direção (SCD) e no sistema de transmissão (ST).

3. Resultados e Discussão

A Tabela 1 contém os resultados obtidos de vibração com o motor em marcha lenta para ambos os tratores, estes foram submetidos a uma comparação de médias. Analisando os valores podemos verificar que houve diferença estatística apenas nos valores obtidos no diferencial, no motor, na base da plataforma do operador e no sistema de controle e direção. Observa-se que o único lugar em que o trator TL85E vibrou menos do que o SLC6600 foi na base do assento do operador, pelo fato deste possuir cabine e ser um trator mais novo o seu isolamento no interior da cabine é melhor desta forma as vibrações são menores no posto de trabalho. O fato do trator TL85E ter vibrado mais pode ser explicado que devido a este ser uma máquina mais nova as peças que compõe sua estrutura ainda encontram-se muito rígidas não estando ainda moldadas corretamente umas às outras refletindo em uma maior vibração.

Tabela 1. Médias das vibrações comparadas pelo teste de Tukey coletados em diferentes locais dos tratores com motor em 900rpm.

Trator	Local Coletado								Unidade
	BAO	CAM	DI	MO	POB	POF	SCD	ST	
SLC6600	1,83 a	2,43 a	0,00 a	7,90 a	1,30 a	1,50 a	1,60 a	0,10 a	m/s^2
TL85E	1,23 a	2,93 a	0,27 b	17,03 b	7,13 b	1,40 a	2,20 b	0,13 a	m/s^2
C.V.	8,45	2,08	3,62	9,86	8,27	8,45	3,72	4,99	%

[#]médias com letras iguais na coluna não diferem entre si pelo teste de Tukey à 5% de probabilidade.

A Tabela 2 contém os resultados obtidos de vibração para ambos os tratores, com o motor a 1700rpm, valores estes também submetidos a uma comparação de médias. Com o motor em uma rotação mais elevada observava-se um incremento na vibração em todos os locais em que o acelerômetro foi fixado, com destaque para o motor e para o sistema de controle de direção, apresentando os maiores incrementos na vibração.

Observa-se que o sistema de controle de direção do TL85E vibrou menos do que o SLC6600, como o trator TL possui cabine e de acordo com SCHLOSSER (2001) as cabines colaboram para a redução dos níveis de vibrações que poderiam vir a atingir o posto de operação. Podemos observar que as vibrações que poderiam vir a atingir o operador no trator SLC na base do assento do operador, na base da plataforma do operador e na fixação da plataforma do operador foram superiores às obtidas no trator TL e como já foi dito por Servadio *et al.* (2007) essas vibrações podem ser transmitidas ao posto do operador, pode-se afirmar então que a presença da cabine nesta máquina foi eficiente funcionando como um isolante das vibrações que poderiam atingir o operador preservando desta forma sua saúde como foi dito por Tewari & Dewangan (2009).

Tabela 2. Médias das vibrações comparadas pelo teste de Tukey coletados em diferentes locais dos tratores com motor à 1700rpm.

Trator	Local Coletado								Unidade
	BAO	CAM	DI	MO	POB	POF	SCD	ST	
SLC6600	3,50 a	6,73 a	1,23 a	33,86 a	16,26 a	4,10 a	10,20 a	0,54 a	m/s ²
TL85E	1,67 b	7,90 a	0,90 b	21,03 a	0,60 b	0,87 b	3,17 b	3,34 b	m/s ²
C.V.	6,69	8,22	3,83	2,70	2,89	3,02	1,62	2,36	%

#médias com letras iguais na coluna não diferem entre si pelo teste de Tukey à 5% de probabilidade.

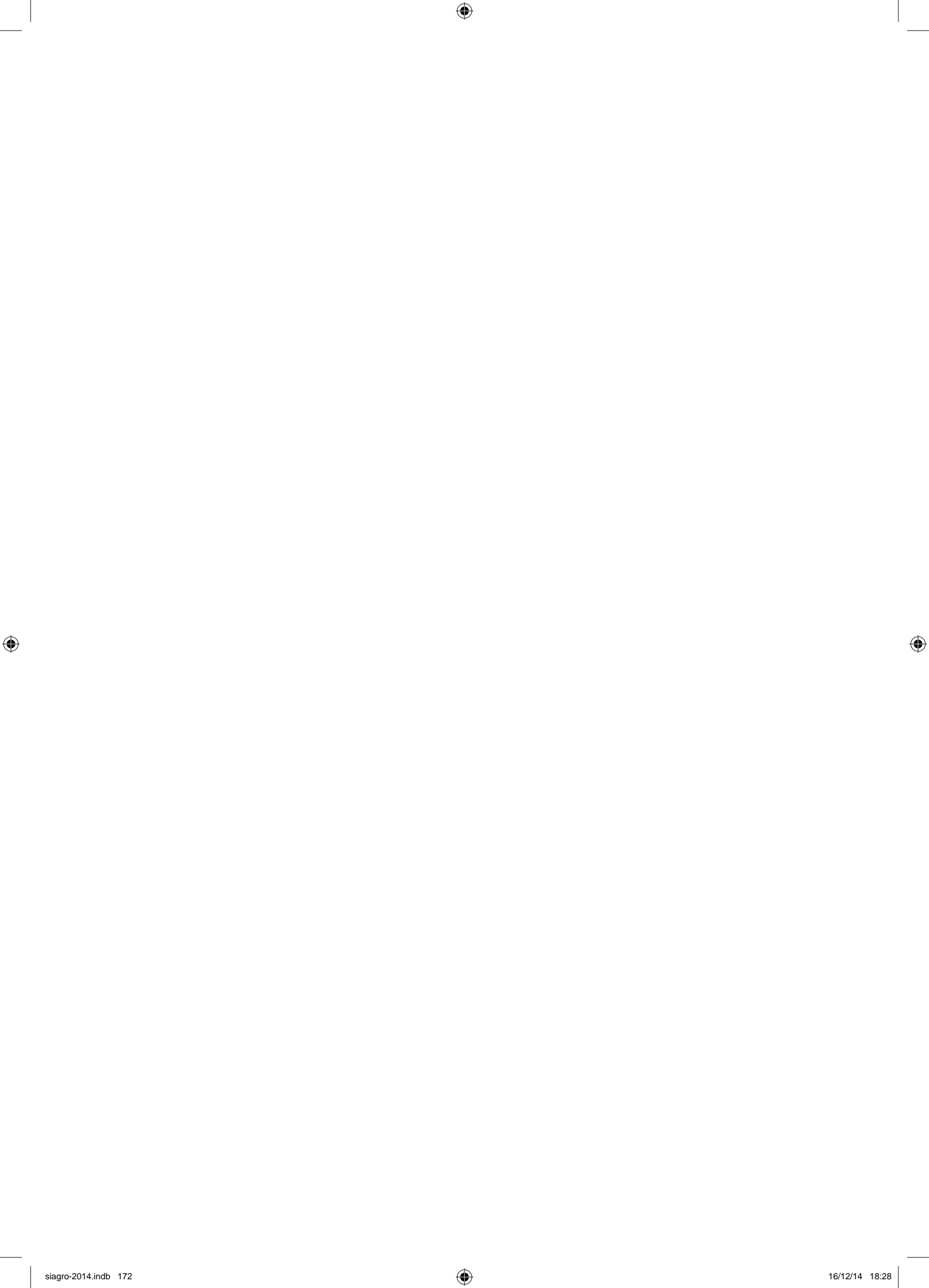
Vale salientar que as análises de vibração que foram feitas na estrutura das máquinas em diferentes pontos, entretanto, nem toda essa vibração atinge o operador da máquina, parte dela é absorvida pelo solo e também pode ser emitida na forma de ruído.

4. Conclusões

Com a realização deste trabalho conclui-se que as vibrações nos tratores tendem a aumentar conforme o tempo de uso dos mesmos aumenta, podendo isto ser observado no trator SLC6600. O motor é uma grande fonte de vibração como o observado em ambos tratores, assim como a vibração no sistema do controle de direção é preocupante, sendo este um local onde o operador fica em constante contato. Conclui-se também que as cabines são um importante equipamento nas máquinas protegendo o operador das vibrações.

Referências

- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR10082: Ensaio não destrutivo - Análise de vibrações - Avaliação da vibração mecânica de máquinas com velocidades de operação de 600 rpm a 15 000 rpm. 2 ed. Rio de Janeiro: Abnt, 2011. 15 p. Disponível em: <<http://www.abntcolecao.com.br/normavw.aspx?ID=88639>>. Acesso em: 22 maio 2014.
- DEBIASI, Henrique; SCHLOSSER, José Fernando; PINHEIRO, Eder Dornelles. Características ergonômicas dos tratores agrícolas utilizados na região central do Rio Grande do Sul. *Ciência Rural*, Santa Maria, v. 34, n. 6, p.1807-1811, dez. 2004.
- FMO. Seguridad en la maquinaria agrícola. Moline : Deere e Company, 1974. 326 p.
- INTERNATIONAL STANDARDIZATION ORGANIZATION. 80000: Quantities and units. [S.l.]: [s.n.], 2009. 41 p.
- JAIN, K. K.; SHRIVASTAVA, A. K.; MEHTA, C. R. Analysis of Selected Tractor Seats for Seating Dimensions in Laboratory. *Agricultural Engineering International: The CIGR Journal*. Kyoto, p. 1-10. dez. 2008.
- LIMA, Julião Soares de Souza et al. Avaliação de alguns fatores ergonômicos nos tratores “feller-buncher” e “skidder” utilizados na colheita de madeira. *Revista Árvore*, Viçosa, v. 29, n. 2, p.291-298, 2005.
- MURRELL, K. F. H. *Ergonomics: Man in his working environment*. Londres: Chapman & Hall, 1965. 496 p.
- SANTOS FILHO, Paulo Fernando dos et al. Avaliação dos níveis de vibração vertical no assento de um trator agrícola de pneus utilizando um sistema de aquisição automática de dados. *Revista Árvore*, Viçosa, v. 27, n. 6, p.887-895, 2003.
- SCHLOSSER, J.F. Tratores agrícolas. Santa Maria: UFSM, Departamento de Engenharia Rural, 2001. 63p. (Série técnica, I).
- SERVADIO, P.; MARSILI, A.; BELFIORE, N. P. Analysis of driving seat vibrations in high forward speed tractors. *Biosystems Engineering*. Kidlington, p. 171-180. jun. 2007.
- TEWARI, V. K.; DEWANGAN, K. N. Effect of vibration isolators in reduction of work stress during field operation of hand tractor. *Biosystems Engineering*. Kidlington, p. 146-158. jun. 2009.





UM SISTEMA DE COLETA AUTOMÁTICA DE DADOS AMBIENTAIS PARA CORPOS HÍDRICOS EM APOIO À AQUICULTURA

J.A. Lorenzetti¹, C.A.S. Araújo¹, J.L. Stech¹

(1) Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, INPE, Avenida dos Astronautas, 1758, 12227-010, São José dos Campos, SP, loren@dsr.inpe.br, carlos@dsr.inpe.br, stech@dsr.inpe.br

Resumo: Apresentamos um sistema especialmente desenvolvido para a coleta automática de dados ambientais (meteorológicos e limnológicos) em corpos aquáticos (rios, lagos e reservatórios), com capacidade de transmissão em tempo quase real de dados de locais remotos (até cerca de 5000 km) via enlace de satélite. O sistema em questão vem sendo aplicado no reservatório de Furnas nas proximidades do município de Guapé (MG) em apoio a um projeto de pesquisa sobre práticas de aquicultura e seus impactos ambientais.

Palavras-chave: coleta automática de dados, aquicultura.

A SYSTEM FOR THE AUTOMATIC ACQUISITION OF ENVIRONMENTAL DATA FOR WATER BODIES IN SUPPORT OF THE AQUACULTURE

Abstract: We present a system especially designed to automatically acquire environmental data (meteorological and limnological) in aquatic bodies (rivers, lakes and reservoirs), with capacity of near real time data transmission of remote sites (up to ~ 5000 km) via satellite link. This system is being used as part of a research project in aquaculture practices and its environmental impacts in the hydroelectric reservoir of Furnas close to the city of Guapé (MG).

Keywords: automatic data acquisition, aquaculture.

1. Introdução

Corpos hídricos sejam eles rios, lagos, açudes, reservatórios hidrelétricos, podem apresentar um amplo espectro de variabilidades espaciais e temporais em suas variáveis ambientais e limnológicas. Em baixas frequências temporais (décadas), podemos esperar que mudanças climáticas afetem a vazão, o campo de temperatura, as estratificações horizontal e vertical etc. Na faixa sinóptica do espectro (~uma semana), sabemos que as passagens de frentes frias promovem fortes alterações nos parâmetros atmosféricos, impactando diretamente os fluxos de calor de superfície e a estratificação da coluna d'água e a qualidade da água. Em adição a essas variações temporais mais lentas, corpos hídricos apresentam, também, variações em escalas de tempo diel (no decorrer do dia) e também como eventos abruptos (variações significativas em poucos minutos, ou horas). Nesse contexto, é grande a complexidade associada à amostragem das características limnológicas e ambientais para esse tipo de ambiente.

A amostragem convencional de corpos hídricos, realizada por meio de campanhas de campo e uso de embarcações, embora fundamental para uma série de aplicações pontuais e para calibração/validação de algoritmos e modelos e para caracterizar as variações de escala temporal lenta, não é viável para atender aos requisitos de amostragem desejados para uma série de aplicações científicas e práticas, abarcando todas as três faixas de períodos acima mencionadas. Além do mais, campanhas de campo são, geralmente, de grande complexidade logística, de custo elevado, e de difícil execução em regiões remotas.

Tendo por base essas condicionantes, uma equipe de pesquisadores e engenheiros do INPE desenvolveu um sistema para a coleta automática de dados ambientais para corpos hídricos com capacidade de armazenamento interno e transmissão dos dados horários em tempo quase-real via enlace de satélite. Esse sistema, denominado de SIMA (Sistema para Monitoramento Ambiental) é um conjunto de hardware e software formado por uma plataforma flutuante que é ancorada em local desejado, onde são instalados sensores, sistema eletrônico de controle, armazenamento e transmissão dos dados.

O sistema SIMA (STECH et al., 2006), detalhado abaixo, vem sendo usado num projeto piloto de pesquisa conjunto INPE/EMBRAPA Meio Ambiente/MPA no auxílio à coleta de dados ambientais e limnológicos aplicados à aquicultura. Esse projeto piloto vem sendo realizado no reservatório de Furnas (MG), com foco nas imediações do município de Guapé, local onde atividades comerciais de aquicultura em tanques rede estão em operação através de empresas e cooperativas. Apresentamos nesse trabalho alguns exemplos de séries temporais de alguns dados ambientais e de qualidade d'água coletados em diferentes pontos desse reservatório. O objetivo desse trabalho é apresentar o sistema SIMA e mostrar como essa tecnologia pode ser útil na detecção de mudanças

de parâmetros de interesse para a aquicultura, assim como para melhor entender alguns processos dinâmicos e de interação reservatório-atmosfera, com impacto nessas atividades.

2. Materiais e Métodos

2.1. O Sistema SIMA

O SIMA é composto basicamente de três módulos: a) flutuador com eletrônica e sensores, b) segmento espacial, e c) banco de dados interativo. O primeiro módulo é formado por um flutuador ancorado no local desejado, projetado para ter estabilidade e robustez suficiente para suportar as condições de tempo e inibir, tanto quanto possível, ações de vandalismo. Nesse flutuador é instalada uma torre onde são afixados painéis solares para prover energia a um conjunto de baterias e garantir um balanço de energia positivo e suficiente que garanta a operação do sistema. Na torre também são instalados os sensores meteorológicos e antena para transmissão dos dados. No centro do flutuador é colocado um compartimento estanque onde estão instalados os componentes eletrônicos. Uma versão de menor tamanho e mais baixo custo (SIMA Aquicultura), somente para a coleta de dados ambientais no interior do meio líquido, sem transmissão dos dados, e somente com armazenamento interno também foi desenvolvida. Ambas as configurações são mostradas na Figura 1.

Para o SIMA principal, a partir dos dados ambientais e de engenharia do sistema, são geradas médias para as horas cheias, que vão preenchendo as posições de um carrossel de memória. A cada 90 segundos um conjunto completo dos dados horários do carrossel é transmitido. O enlace de satélite é composto pelos satélites brasileiros (SCD e CBERS) e pelos satélites ambientais da série TIROS da NOAA (National Oceanic and Atmosphere Administration) dos Estados Unidos. O enlace espacial é complementado pelas estações de recepção de dados de satélites do INPE em Cuiabá (MT) e Alcântara (MA). Estando o SIMA e uma das estações de recepção no interior do cone de recepção dos satélites, que tem aproximadamente 5000 km de diâmetro, os dados transmitidos pelo SIMA (uplink) são captados pelos satélites, que os transmitem (downlink) para as estações de recepção. Todos os dados recebidos pelas estações de recepção do INPE são imediatamente transmitidos para o Centro Regional de Natal, onde os dados de cada plataforma são separados em arquivos específicos e disponibilizados em site ftp para acesso via Internet.

O terceiro componente do sistema SIMA é um Banco de Dados (BD), especialmente configurado para acessar automaticamente o site ftp de dados e converter os dados codificados em valores geofísicos, e disponibilizar via Internet para os usuários cadastrados. Após acessar o BD, o usuário pode escolher qual plataforma pretende examinar, qual o período e os dados que pretende visualizar. Os dados disponíveis no BD também podem ser baixados em forma de planilha para posterior análise.



Figura 1. SIMA completo, com transmissão por satélite (esquerda), e SIMA Aquicultura, somente com registro a bordo (direita).

2.2. O conjunto de sensores

Os seguintes dados meteorológicos são coletados no SIMA: radiação de ondas-curtas, temperatura do ar, umidade relativa, pressão atmosférica, magnitude e direção do vento. Todas variáveis meteorológicas são coletadas a uma altura de ~ 3m acima da superfície da água. Os dados meteorológicos são adquiridos centrados nas “horas cheias”. Temperaturas da água são coletadas também no SIMA a cada hora cheia a 2, 5, 20 e 40 m por meio de uma cadeia de termistores.

Dados coletados em comum pelo SIMA e o SIMA Aquicultura incluem temperatura da água em diferentes profundidades com frequência de dez minutos, armazenados internamente por cadeias de termistores instaladas em cada uma das plataformas. Essas cadeias contêm cerca de treze termistores cada, distribuídos ao longo da coluna d’água. Um maior adensamento de sensores é especificado nas camadas superiores, onde ocorrem as maiores flutuações de temperatura. Sondas multiparamétricas também são comuns em ambos os sistemas e os dados coletados incluem: temperatura, condutividade, oxigênio dissolvido (OD), pH, concentração de clorofila e turbidez, situados a aproximadamente 1,5 m abaixo do nível d’água.

3. Resultados e Discussão

A seguir apresentamos alguns dados obtidos por meio do conjunto dos sistemas SIMA e SIMA Aquicultura. Os locais escolhidos para instalação do SIMA principal e SIMAS Aquicultura foram definidos tendo por base aquisição de dados ambientais em locais com aquicultura média ou intensiva (P2, P3, P4, P5 e P6), e sem atividades de aquicultura (P1), para comparação (Figura 2).

Como indicado na Figura 3 (esquerda), pode-se notar que os locais monitorados podem apresentar estratificação vertical, com uma camada de superfície mais quente, acima de águas mais frias em profundidade. É também visível a variabilidade diurna (diel) nessa camada, com aquecimento e estratificação durante o dia, e mistura e esfriamento noturno. Também podemos ver que os vários locais monitorados apresentam períodos de completa mistura vertical, como nos períodos de 8 a 12 de outubro, 8 e 27 de novembro. Esses eventos de mistura foram causados por perturbações meteorológicas ou passagens de frentes frias sobre a região, que produzem alterações no campo de pressão atmosférica, na umidade relativa do ar, queda da temperatura do ar, aumento do vento de superfície e da nebulosidade, além de precipitação (não medida pelo SIMA) (Figura 3 à direita). Todas essas variações implicam em alterações nos fluxos de calor de superfície (calor sensível, latente, de ondas longas e curtas), que juntamente com o aumento da turbulência causada pelo trabalho mecânico do vento de superfície, podem promover mistura parcial ou total da coluna d'água.

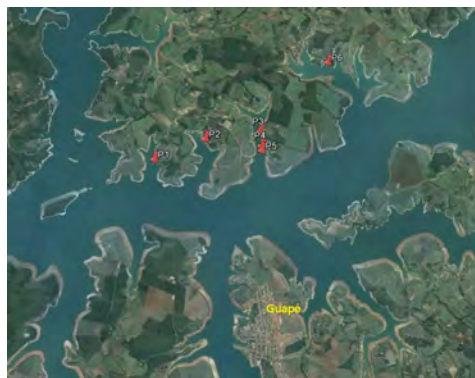


Figura 2. Localização dos sistemas SIMA instalados no reservatório de Furnas próximo ao município de Guapé (MG). P5 representa o SIMA completo; os demais pontos indicados em vermelho representam locais com o SIMA Aquicultura.

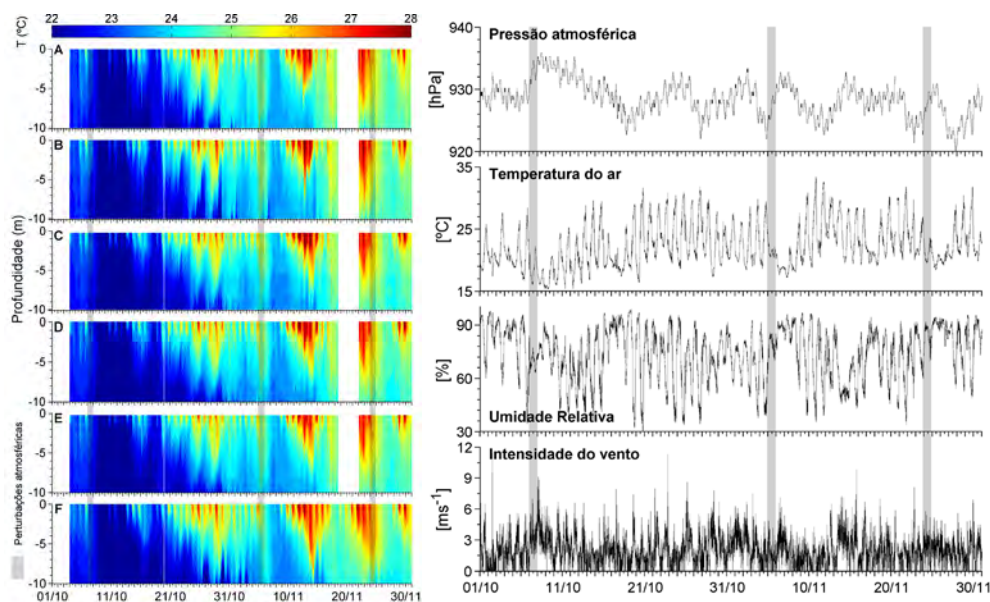


Figura 3. Distribuição vertical da temperatura até 10m (à esquerda, A-F: Plataformas 1 a 6, respectivamente) e parâmetros meteorológicos amostrados pelos SIMAs de Furnas, no município de Guapé, para o período de 01/10 a 31/11/2013. As barras verticais em cinza representam dias com eventos de perturbações atmosféricas ou de passagem de frentes frias sobre o reservatório.

A Figura 4 mostra para o período descrito as variações de pH e oxigênio dissolvido nos seis pontos de amostragem. Nos dias subsequentes às passagens de eventos meteorológicos é possível verificar uma diminuição nos valores de pH e oxigênio dissolvido na água. Essas variações podem estar associadas à ampla mistura vertical indicada acima. Fato interessante a ser notado na figura é que as séries temporais de pH e OD do ponto de controle

P1 apresentam variância baixa quando comparadas aos demais pontos. Neste sítio, as variabilidades diurnas no pH e OD dominam a alta frequência; os efeitos das passagens de eventos meteorológicos podem, também, ser claramente observados. Os sítios P2, P3 e P4 apresentam elevada variância de alta frequência nos valores de pH e OD. Eventos bruscos, de forte queda no OD podem ser notados, particularmente no sítio P3. Em alguns desses casos, observa-se também uma queda significativa no pH com acidificação da água. Também é importante se notado que o sítio P6, embora tendo uma atividade intensa de produção aquícola, apresenta baixa variância em alta frequência.

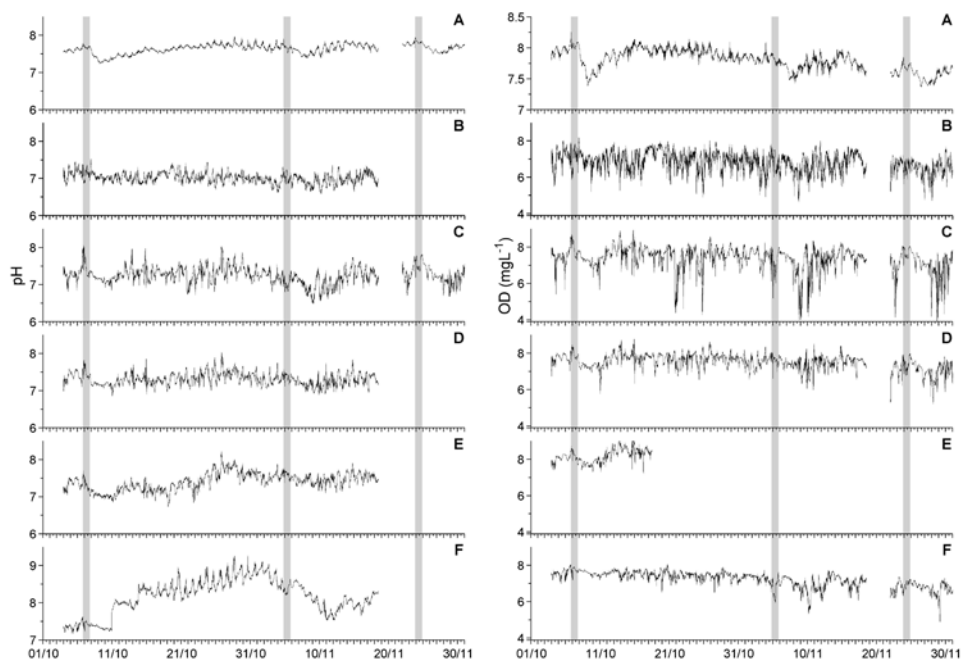


Figura 4. Variação temporal do pH (à esquerda) e oxigênio dissolvido (à direita) nas seis Plataformas (amostragem a 1,5m). A-F: Plataformas 1 a 6, respectivamente.

4. Conclusões

Parece ser evidente que as atividades de aquicultura em muito podem se beneficiar de uma disponibilidade de um monitoramento contínuo e autônomo de uma série de parâmetros ambientais meteorológicos e de qualidade d'água. Esse monitoramento, se disponibilizado em tempo real para os usuários interessados, pode servir para tomada de ações tanto preventivas como para o estabelecimento de melhores práticas de manejo. O monitoramento contínuo, podendo se estender por um período relativamente longo (alguns anos) servirá para o levantamento das variações sazonais médias ou mesmo de variações inter-anuais numa série de parâmetros cruciais para atividade. Para a garantia da qualidade dos dados, um aspecto muito importante se refere à necessidade de manutenção periódica dos sensores instalados. Alguns sensores são mais estáveis e demandam pouca calibração enquanto que outros, como pH, OD e Turbidez necessitam de visitas de calibração praticamente a cada duas semanas. Sensores mais estáveis e mais duradouros já são comercializados, porém a limitação está em seus custos relativamente mais altos.

Agradecimentos

Gostaríamos de agradecer ao MPA pelo apoio ao Projeto Furnas, ao Eng. Joaquim Leão no apoio aos trabalhos de campo e ao Técnico Geraldo Mendes em nome da equipe do SEMA - INPE no desenvolvimento e construção dos flutuadores.

Referências

STECH, J.L.; LIMA, I.B.T.; NOVO, E.M.L.M.; SILVA, C.M.; ASSIREU, A.T.; LORENZZETTI, J.A.; CARVALHO, J.C.; BARBOSA, C.C.; ROSA, R.R. Telemetric monitoring system for ecohydrology application in aquatic environments. *Verh. Internat. Verein. Theor. Angew. Limnol.*, v. 29, p. 1747-1750, 2006.



CALIBRAÇÃO DO SENSOR DE CAPACITÂNCIA IRRIGAP PARA MEDIDA DA UMIDADE EM SOLO DE TEXTURA FRANCO ARGILOSA

B.R.S. Costa¹, J.S. Correia², L.H. Bassoi³

- (1) Universidade Federal do Vale do São Francisco, UNIVASF, Rua Antônio Carlos Magalhães, 510, 48902-300, Juazeiro, BA, bruno.ricardo.silva@hotmail.com
(2) Universidade Estadual “Júlio de Mesquita Filho”, FCA/UNESP, Rua José Barbosa de Barros, 1780, 18610-307, Botucatu, SP, linajua@hotmail.com
(3) Embrapa Semiárido, BR 428 km 152, 56302-970, Petrolina, PE, luis.bassoi@embrapa.br

Resumo: O uso de sensores de capacitância para a medida da umidade do solo necessita de calibração para garantir o melhor desempenho desses equipamentos, em função da variabilidade dos atributos dos solos. Assim, este estudo teve como objetivo a determinação e avaliação da capacidade preditiva de equações de calibração (obtidas em condições controladas) para o nó sensor capacitivo IRRIGAP, para a medida da umidade do solo de textura franco argilosa, a partir de amostras coletadas em intervalos de profundidade de 0,20-0,30 m e 0,50-0,60 m em área irrigada do município de Juazeiro, BA. Foi verificado que modelos lineares e quadráticos apresentaram desempenho satisfatório para a medida da umidade volumétrica no solo estudado, porém, para ambas as camadas de solo, funções polinomiais apresentaram um melhor ajuste e menor erro associado às previsões dessa variável em comparação às funções lineares.

Palavras-chave: manejo de água, conteúdo de água no solo, sensor de umidade.

CALIBRATION OF IRRIGAP CAPACITANCE SENSOR FOR MOISTURE MEASUREMENT IN CLAYEY LOAM SOIL

Abstract: The use of capacitive sensors for soil moisture measurement requires their calibration to ensure the best performance of them, considering the soil attributes variability. Thus, this study aimed to determine and to evaluate the predictive capability of calibration equations (obtained under controlled conditions) of the IRRIGAP capacitive sensor for moisture measurement in clayey loam soil, from samples collected in irrigated area of Juazeiro, BA, Brazil, at 0.20-0.30 and 0.50-0.60 m depth intervals. Linear and quadratic models showed satisfactory performance for soil moisture measurement for both soil layers, but polynomial functions showed a better fit and less error associated with the predictions of this variable compared to linear functions.

Keywords: water management, soil water content, moisture sensor.

1. Introdução

A definição da ocasião precisa para emprego de irrigação leva em conta as necessidades hídricas das culturas em determinada fase de desenvolvimento, bem como o monitoramento dos valores atuais da umidade no solo, de modo a evitar condições de excesso ou estresse hídrico, resultando em economia de água e minimizando possíveis efeitos de uma irrigação excessiva. Neste sentido, a determinação do conteúdo de água no solo pode ser realizada por métodos classificados como diretos ou indiretos. A característica diferencial dos métodos indiretos diz respeito à estimativa do conteúdo de água no solo a partir de outras propriedades relacionadas a essa variável (SILVA et al., 2008). Dentre os métodos indiretos para estimativa da umidade do solo, os sensores de umidade com princípio capacitivo, ou seja, baseados na medida da permissividade dielétrica do solo, são alternativas aos métodos tradicionais, permitindo a leitura rápida e segura desse parâmetro ao longo do perfil avaliado (SILVA et al., 2007). Contudo, por ser um método indireto de determinação da umidade, a utilização de sensores de capacitância está associada à necessidade de calibrações, realizadas com o intuito de incrementar a precisão nas estimativas do conteúdo de água, em virtude das condições edáficas particulares dos locais de instalação dos equipamentos. O presente estudo teve como objetivo a determinação de equações ajustadas por modelos lineares e quadráticos para a estimativa da umidade em Vertissolo Háplico, a partir do uso do nó sensor de umidade da plataforma IRRIGAP, considerando os intervalos de profundidade de 0,20-0,30 m e 0,50-0,60 m do perfil do referido solo.

2. Materiais e Métodos

No Campo Experimental de Mandacaru, pertencente à Embrapa Semiárido e situado no Perímetro Irrigado de Mandacaru, em Juazeiro – BA (latitude 9° 24' 42" S, longitude 40° 29' 55" O, altitude 368 m), amostras de solo foram coletadas, com uso de trado, a 0,20-0,30 m e 0,50-0,60 m de profundidade, em um solo classificado como Vertissolo. As amostras foram homogeneizadas em 3 amostras compostas, representativas de cada camada e submetidas ao peneiramento e secagem em estufa a temperatura de 105° C até peso constante, para determinação da massa de solo seco. A composição granulométrica, densidade do solo (d_s), densidade das partículas (d_p) e porosidade total (α) das amostras, foram determinadas segundo os procedimentos descrito por Donagema et al. (2011). A condutividade elétrica (CE_{es}) e o pH foram determinados a partir da extração da solução do solo pelo método da pasta saturada. O sensor utilizado para o monitoramento da umidade do solo foi o nó sensor sem fio IRRIGAP, que possui princípio de funcionamento capacitivo, apresentando eletrodos em geometria espiralada distribuídos em seção de 10 cm em torno de uma haste cilíndrica.

Colunas de solo seco com o sensor de umidade instalado de forma centralizada nas amostras foram montadas, utilizando um cilindro de PVC com diâmetro nominal (DN) de 0,100 m, diâmetro interno (DI) de 0,097 m e 0,175 m de altura. A haste cilíndrica do sensor apresentou diâmetro de 0,025 m e altura de 0,195 m. Na montagem do cilindro foi acoplada uma grelha de PVC em uma das suas extremidades, além de uma manta geotêxtil (bidin) recortada em formato circular e colocada no interior deste. Foi utilizado uma massa de solo seco padrão, equivalente a 1,463 kg, assumindo-se o valor médio de 1400 kg m⁻³ para a densidade do solo e um volume de 1,045.10⁻³ m³. Tal valor foi obtido pela diferença entre o volume referente ao espaço interno do cilindro de PVC (de 1,109 10⁻³ m³, calculado com base na altura de 0,15 m assumida para a amostra padrão) e à haste do sensor inserida na amostra (de 6,381 10⁻⁵ m³, considerando a altura de 0,130 m equivalente à profundidade alcançada pelo equipamento inserido no solo).

Após a montagem, as colunas de solo seco foram submetidas à saturação por capilaridade, permanecendo parcialmente imersas em um recipiente com água por um período de 48 horas. Em seguida, em condições ambientais controladas, foram realizadas pesagens sucessivas do conjunto contendo as amostras saturadas com o sensor instalado, de modo a se obter valores da variação da massa de água (em kg, convertidos posteriormente em umidade volumétrica θ , em m³ m⁻³) contida nas mesmas, além dos correspondentes valores da variação da voltagem de saída do sensor (em V). Para estas observações foram utilizados, respectivamente, uma balança eletrônica digital, com resolução de 0,01g, e um multímetro digital, na escala de 2 V, com resolução de 0,001 V e exatidão de $\pm(0,5\%+3d)$. As observações das variáveis mencionadas foram realizadas diariamente, a cada 0,5 horas, durante um período de 4 horas e em seguida as amostras úmidas foram submetidas à secagem em estufa a uma temperatura de 40°C por 4 horas, de modo a acelerar o seu processo de secagem.

A partir da correspondência entre os valores de ambas as variáveis observadas, foram determinadas equações ajustadas à distribuição dos dados obtidos, por meio de método estatístico de análise de regressão, considerando modelos lineares e não lineares para esta representação. Nos modelos obtidos, assumiu-se a relação entre a variável independente X, referente à resposta do sensor e a variável dependente Y, ou seja, θ . As funções foram então avaliadas quanto aos índices estatísticos referentes ao coeficiente de correlação (r); coeficiente de determinação (r^2); índice de concordância (d) (Willmott, 1981); e índice de desempenho (c) (Camargo e Sentelhas, 1997). A validação e comparação do desempenho dos modelos, no que concerne à estimativa de θ , foi realizada a partir da relação linear entre os valores observados (O_i) e simulados (P_i) dessa variável a partir das funções de regressão obtidas. De modo complementar, foi determinada a raiz quadrada do erro médio quadrático (RMSE) produzido por cada equação de calibração, além dos seus componentes, denominados erro sistemático (RMSE_s) e erro não sistemático (RMSE_n), conforme descrito por Willmott (1981).

3. Resultados e Discussão

Na Tabela 1 são apresentados os resultados referentes aos atributos físicos e químicos das amostras de solo, ambas pertencendo à classe textural franco argilosa. Além da predominância da argila, foi observada a modificação no volume do solo, referente à expansão e contração das amostras, em função do regime de umedecimento e secagem ao qual foram submetidas. Estas alterações, atribuídas ao alto teor de argilominerais 2:1 no solo, influenciaram o cálculo do volume total das amostras, densidade, porosidade e, conseqüentemente, a determinação de θ e a elaboração das equações de calibração.

Tabela 1. Atributos físicos e químicos das amostras de solo.

Prof. (m)	Granulometria (kg kg ⁻¹)			Densidade (kg m ⁻³)		α (%)	CE _{es} (dS m ⁻¹)	pH
	Areia Total	Silte	Argila	Solo	Partículas			
0,20-0,30	0,310	0,307	0,384	1355	2530	46,43	0,73	7,96
0,50-0,60	0,336	0,265	0,399	1400	2480	43,77	0,53	7,93

α : porosidade total do solo (%); CE_{es}: condutividade elétrica do extrato da pasta saturada (dS m⁻¹)

Os gráficos de dispersão apresentados na Figura 1 representam a relação entre os valores de tensão elétrica de saída do sensor (V) e os respectivos valores de θ (m³ m⁻³) das amostras de solo, bem como as equações ajustadas. A relação diretamente proporcional entre as variáveis é explicada devido ao princípio de funcionamento do sensor capacitivo, o qual está baseado na variação da permissividade dielétrica do solo. Essa última se dá,

principalmente, em função do conteúdo de água no solo, dada à amplitude dos valores da constante dielétrica (K) das suas frações constituintes. De acordo com Silva et al. (2008), os valores de K para a fração gasosa e sólida variam de 1 e 2 a 5, respectivamente, enquanto para água K é de aproximadamente 81. A relação linear para calibração de um sensor capacitivo foi descrita por Miranda et al. (2007) para um solo de textura arenosa (Neossolo Quartzarênico). Contudo, em função da distribuição do conjunto de dados referentes às variáveis analisadas, viu-se que o efeito quadrático foi estatisticamente significativo ao nível de 95% de probabilidade e promoveu melhores estimativas desse parâmetro para o solo de textura franco argilosa em questão, em ambas as camadas avaliadas. Estes resultados são semelhantes aos obtidos por Miranda et al. (2007) e Barbosa (2011), que consideraram o modelo polinomial na calibração de sonda de capacitância em Cambissolo e Argissolo. A Tabela 2 a seguir resume os índices estatísticos para avaliação comparativa dos modelos.

Tabela 2. Índices estatísticos dos modelos linear e quadrático da calibração do sensor.

Prof. (m)	Modelo	r	r ²	d	c	RMSE	RMSE _s	RMSE _u
0,20-0,30	1	0,892	0,796	0,941	0,839	5,294.10 ⁻²	2,389.10 ⁻²	4,724.10 ⁻²
	2	0,985	0,969	0,977	0,992	2,060.10 ⁻²	3,617.10 ⁻³	2,028.10 ⁻²
0,20-0,30	1	0,875	0,766	0,930	0,813	4,488.10 ⁻²	2,173.10 ⁻²	3,927.10 ⁻²
	2	0,973	0,946	0,959	0,986	2,150.10 ⁻²	4,988.10 ⁻³	2,092.10 ⁻²

1: modelo linear; 2: modelo quadrático; r: coeficiente de correlação; r²: coeficiente de determinação; d: índice de concordância; c: índice de desempenho; RMSE: raiz quadrada do erro quadrático médio (m³ m⁻³); RMSE_s: raiz quadrada do erro sistemático (m³ m⁻³); RMSE_u: raiz quadrada do erro não sistemático (m³ m⁻³).

Foi comprovada a existência de um grau elevado de associação entre θ e a resposta do sensor, segundo o coeficiente r, indicando uma boa precisão dos modelos propostos. De modo semelhante, os valores de r² próximos de 1,0 demonstraram que grande parte da variação de θ pode ser explicada pela variação na resposta do sensor. O elevado grau de concordância entre os valores observados e estimados (Figura 2), segundo o índice d, confirmam a exatidão dos modelos para a determinação de θ . Esta exatidão também é evidenciada em função dos valores do intercepto b₀ e inclinação b₁ dos modelos lineares referentes à relação entre a θ observada e θ simulada serem próximos de 0,0 e 1,0, respectivamente. Além disso, valores elevados do índice c indicaram um desempenho das equações de calibração classificado como ótimo (c > 0,85), com exceção dos modelos lineares, os quais receberam a classificação “muito bom” (0,75 < c ≤ 0,85). Com relação ao erro médio associado às estimativas de θ , as equações polinomiais estão relacionadas à valores inferiores de RMSE em comparação com àqueles referentes às equações lineares em ambas as profundidades.

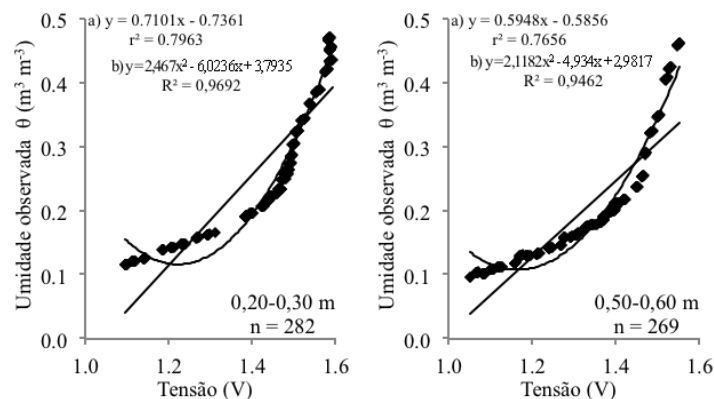


Figura 1. Valores de tensão elétrica de resposta do sensor IRRIGAP em função da variação de θ e modelos de regressão linear (a) e quadrático (b) ajustados.

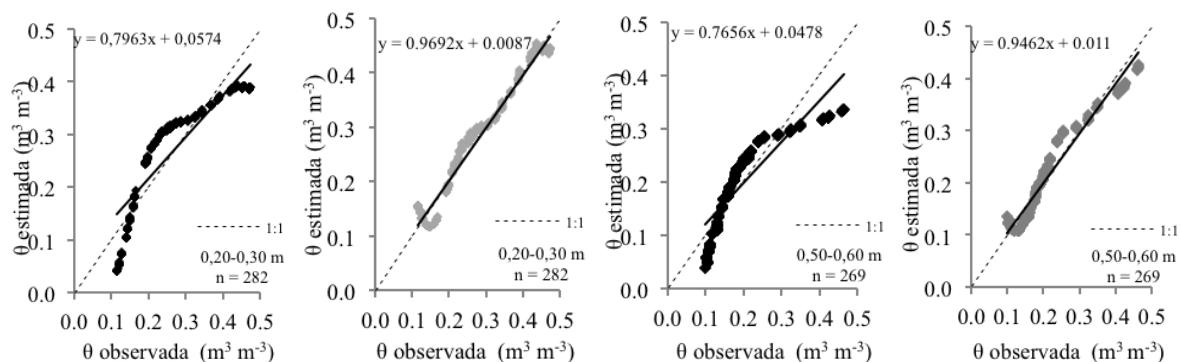


Figura 2. Valores de θ observados e simulados a partir dos modelos lineares (pontos em preto) e quadráticos (pontos em cinza).

4. Conclusões

Modelos quadráticos apresentaram um melhor desempenho para a estimativa da umidade em solo de textura franco argilosa a partir do uso do sensor capacitivo IRRIGAP.

Agradecimentos

À FAPESB, à Rede de Agricultura de Precisão da Embrapa e à Enalta.

Referências

- BARBOSA, M.A.G. Calibração e uso de sensores FDR para determinação da umidade e salinidade em dois tipos de solos. 2011. 89f. Dissertação (Mestrado em Irrigação e Drenagem) -Universidade Federal Rural do Semiárido, Mossoró.
- CAMARGO, A.P.; SENTELHAS, P.C. Avaliação do desempenho de diferentes métodos de estimativa da evapotranspiração potencial no estado de São Paulo, Brasil. *Revista Brasileira de Agrometeorologia*, Santa Maria, v. 5, n. 1, p. 89-97, 1997.
- DONAGEMA, G.K., CAMPOS, D. V.B.; CALDERANO, S. B.; TEIXEIRA, W. G.; VIANA, J. H. M. V. Manual de métodos de análise de solos. Rio de Janeiro: Embrapa Solos, 2011. 230 p. (Documentos, 132)
- MIRANDA, F.R. de; SANTANA, M.G.S. de; SOUZA, C.C.M. de; OLIVEIRA, C.H.C. de. Calibração do sensor dielétrico ECH2O em dois tipos de solo. *Revista Ciência Agronômica*, v.38, n.3, p.317-321, 2007.
- SILVA, C. R. da; ANDRADE JÚNIOR, S. de A.; ALVES JÚNIOR, J.; SOUZA, A. B. de; MELO F. B.; COELHO FILHO, M. A. Calibration of a capacitance probe in a Paleudult. *Scientia Agrícola*, v.64, n.6, p. 636-640. Piracicaba. 2007.
- SILVA, C. R. da; ANDRADE JÚNIOR, S. de A.; SOUZA, C. F. Aspectos práticos na utilização da técnica de capacitância: desafios e aprendizagem. In: II Workshop de aplicações de técnicas eletromagnéticas para o monitoramento ambiental. 2008.
- WILLMOTT, C.J. On the validation of models. *Physical Geography*, v.2, p.184-194, 1981.



SISTEMA DINÂMICO DE PLUVIOMETRIA PARA MEDIR VELOCIDADE DE GOTAS DE CHUVA

L.A. Lima¹, M.F.B. Colares¹, P.L.T. Lima¹, C. Huang²

(1) Universidade Federal de Lavras, UFLA, Campus Universitário, 37200-000, Lavras, MG, lalima@deg.ufla.br, matheus-colares@hotmail.com, p.lima@lancaster.ac.uk

(2) National Soil Erosion Research Laboratory, ARS/USDA, 175 S University St, West Lafayette, IN, Estados Unidos, chihua@purdue.edu

Resumo: O conhecimento da velocidade de gotas de chuva é de grande importância para determinar a energia cinética e, a partir de então, a erosividade das chuvas. Vários métodos podem ser empregados para estimar a energia cinética, sendo a maioria deles, a partir da intensidade da chuva. É apresentado neste trabalho uma metodologia capaz de medir a velocidade das gotas e calcular a energia cinética da chuva. O equipamento desenvolvido é denominado Sistema Dinâmico de Pluviometria-SDP (*Rotary Rain Gage*) e os dados obtidos foram comparados a um disdrômetro a LASER, operando sob chuvas simuladas no Laboratório Nacional de Estudos de Erosão do Solo, da Universidade de Purdue, Estados Unidos. O mesmo equipamento também já foi utilizado para medir energia cinética de chuvas inclinadas no Laboratório de Eremologia da Universidade de Ghent-Belgica. O equipamento é simples e de baixo custo quando comparado ao custo dos disdrômetros a LASER.

Palavras-chave: chuva, energia cinética, erosividade.

A DYNAMIC PLUVIOMETER SYSTEM TO MEASURE VELOCITY OF RAIN DROPS

Abstract: Knowledge of rain drop velocity is very important to calculate kinetic energy and, therefore, rain erosivity. Several methods can be used to estimate kinetic energy, being the majority, based on rain intensity. This research presents a new method able to measure the drop velocity, designated as Rotary Rain Gage (SDP). Simulated rain was used to measure the velocity at the National Soil Erosion Research Laboratory, at Purdue University (NSERL), by using the SDP and LASER disdrometer. The equipment is simple and its cost is low, when compared to the cost of LASER disdrometers. The equipment was also used at Eremology Laboratory at Ghent University in Belgium.

Keywords: rain, kinetic energy, erosivity.

1. Introdução

As propriedades físicas que possibilitam determinar a energia cinética da chuva, tais como diâmetro, formato e velocidade de impacto de gotas não são bem quantificadas. Essas informações são muito relevantes para determinar a erosividade da chuva que pode ser definida como potencial para desagregar e transportar partículas de solo. Alguns modelos são utilizados para estimar energia cinética a partir da intensidade da chuva, tais como Wischmeier & Smith (1958), Hudson (1977) e Wagner e Massambani (1988). Entretanto, com a criação de novos equipamentos, a energia cinética também pode ser estimada com uso de disdrômetros que operam com feixe de raios LASER, como por exemplo, pelos pesquisadores Niu et al. (2010) que determinaram o diâmetro e velocidade de gotas de chuvas convectivas e estratiformes, bem como por Bradley e Bjorneberg (2011) para chuvas artificiais em conjuntos pivô central. Para simular chuvas em laboratório, empregam-se bocais como, por exemplo, do modelo Veejet, operando de forma estática ou oscilante.

2. Materiais e Métodos

O Sistema Dinâmico de Pluviometria é constituído de uma barra giratória de 104cm, contendo 28 coletores (Pluviômetros) de seção transversal (entrada da chuva) quadrada, porém inclinada em 45 graus. A barra gira impulsionada por um motor corrente contínua 12 volts, em velocidade que pode ser variável, em geral em torno de 120 a 150 rpm. Por exemplo, com rotação de 130 rpm o último coletor é capaz de recolher apenas as gotas que caem com velocidade superior a 9,86 m/s. No centro da barra, com 14 coletores de cada lado, é colocado um pluviômetro de seção circular que, mesmo girando, permanece estático já que seu formato é circular.

A unidade apresentada na Figura 1 é um protótipo de segunda geração, construído no NSERL na Universidade de Purdue.



Figura 1. Sistema Dinâmico de Pluviometria (SPD).

O disdrometro a LASER utilizado para comparação é fabricado pela empresa OTT, designado como Parsivel2 e encontra-se apresentado na Figura 2. As gotas passam por um feixe de raios que tem largura total de 30mm por 180mm de comprimento.

A metodologia empregada para simular as chuvas posicionou quatro bocais Veejet num formato retangular de 1,16 x 0,92 metros, com os bocais ocupando os vértices. Os bocais encontravam-se a três metros acima do SPD ou do Parsivel. A pressão de operação dos bocais foi de 4,2 mca (metros de coluna de água), numa temperatura ambiente de aproximadamente 20 graus Celsius. O tempo de medida para o SPD foi de 10 minutos de chuva e para o Parsivel de 2 minutos.



Figura 2. Disdrômetro a LASER Parsivel2.

3. Resultados e Discussão

Os dados obtidos são plotados em histogramas como apresentado na figura 3, onde são apresentadas as curvas de frequência absoluta e frequência relativa. A partir dessas informações é possível calcular a velocidade média de gotas.

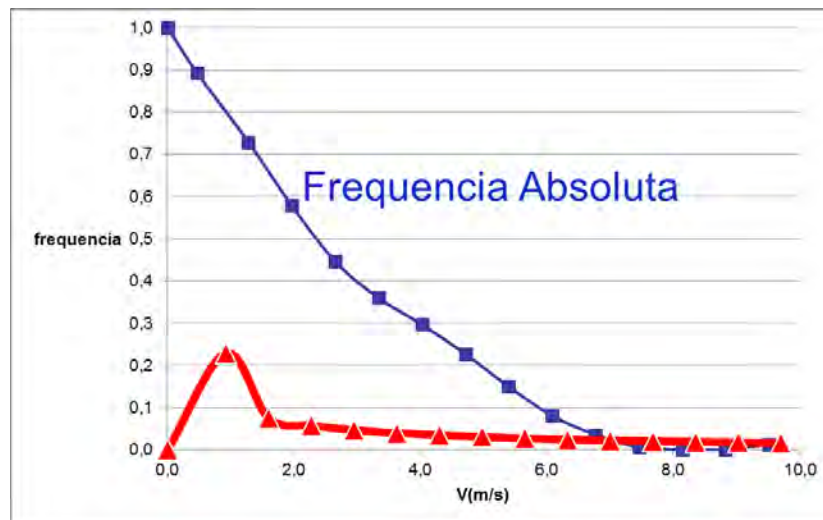


Figura 3. Histograma de frequência de gotas

Os dados de intensidade de chuva e velocidade medidas por cada equipamento encontram-se apresentados na Tabela 1. Para cada teste foram medidas três repetições de chuva. Enquanto a primeira coluna apresenta a intensidade nominal (esperada), a terceira e quinta coluna apresentam as intensidades medidas pelos equipamentos. A segunda e quarta coluna apresentam velocidades das gotas.

Tabela 1. Velocidade e intensidade de chuva dos testes realizados.

Int. Nom. (mm/h)	Parsivel2		SDP	
	Vel (m/s)	Int. (mm/h)	Vel (m/s)	Int. (mm/h)
10	3.61Aa	16.30Aa	3.43Aa	12.95Ba
50	3.88Ab	56.43Ab	3.35Ba	45.59Bb
100	3.95Ab	109.62Ac	3.48Ba	97.78Bc

Análises estatísticas (Scott Knott 5%) revelam que as intensidades detectadas pelos dois equipamentos são diferentes. Diferenças também foram encontradas na velocidade média das gotas quando a intensidade foi de 50 ou 100 mm/h. Considerando que a intensidade e a velocidade média são utilizadas para estimar a energia cinética, sugere-se que mais testes sejam realizados para comparar as duas metodologias.

4. Conclusões

Como novo método, o sistema SDP é simples, de fácil construção e possivelmente custo menor comparado ao disdrômetro a LASER Parsivel. Entretanto, sugere-se a realização de mais testes comparativos, inclusive sob chuva natural.

Agradecimentos

Os autores agradecem o apoio FAPEMIG e CNPq para realização deste trabalho.

Referências

- BRADLEY, A. K. & BJORNEBERG, D. L. 2011. Infiltration model for Center Pivot Sprinkler Irrigation. Irrigation Association Show 2011. Technical Conference. San Diego – CA.
- HUDSON, N. Soil conservation. Ithaca, Cornell University Press, 1977. 320p.
- NIU, S.; JIA, X.; SANG, J.; LIU, X.; LU, C.; LIU, Y. Distributions of Raindrop Sizes and Fall Velocities in a Semi-arid Plateau Climate: Convective versus Stratiform Rains. *Journal of Applied Meteorology and Climatology*, 49(4): 632-645, 2010.
- WAGNER, C.S.; MASSAMBANI, O. Análise da relação intensidade de chuva-energia cinética de Wischmeier & Smith e sua aplicabilidade à região de São Paulo. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, 12:197-203, 1988.
- WISCHMEIER, W. H.; SMITH, D. D. Predicting rainfall erosion losses: A guide to conservation planning. Washington: USDA, 1978. 58p.





QUANTIFICAÇÃO DE CARBONO, ALUMÍNIO E FERRO EM SOLOS ARENOSOS AMAZÔNICOS UTILIZANDO A ESPECTROSCOPIA DE EMISSÃO ÓTICA COM PLASMA INDUZIDO POR LASER (LIBS)

C.H. dos Santos^{1,2}, G. Nicolodelli², R.A. Romano^{2,3}, C.M. Carvalho^{2,3}, C.R. Montes⁴, S. Mounier⁵,
P.R. Villas-Boas², L. Martin-Neto², D.M.B.P. Milori²

(1) Instituto de Química de São Carlos, IQSC/USP, Avenida Trabalhador São-Carlense, 400, 13560-970, São Carlos, SP, cleberhilario@gmail.com

(2) Embrapa Instrumentação, Rua XV de Novembro, 1452, 13560-970, São Carlos, SP, gunicolodelli@hotmail.com, paulino.villas-boas@embrapa.br, ladislau.martin@embrapa.br, debora.milori@embrapa.br

(3) Instituto de Física de São Carlos, IFSC/USP, Avenida Trabalhador São-Carlense, 400, 13560-970, São Carlos, SP, renan.romano@gmail.com, camilamc.mila@gmail.com

(4) Centro de Energia Nuclear na Agricultura, NUPEGEL/CENA/USP, Avenida Centenário, 303, 13418-900, Piracicaba, SP, crmlauar@usp.br

(5) Université de Toulon, PROTEE, EA 3819, 83957 La Garde, França mounier@univ-tln.fr; stephane.mounier4@gmail.com

Resumo: O ciclo do carbono nas florestas do Brasil é muito importante, principalmente para questões abordadas às mudanças climáticas. Avaliar e compreender a dinâmica do carbono e outros elementos no solo da Amazônia pode ajudar os cientistas a melhorar os modelos e antecipar cenários. Novos métodos, que permitem medições de carbono do solo *in situ*, são uma abordagem fundamental para este tipo de região. A espectroscopia de emissão ótica com plasma induzido por laser (LIBS) é uma técnica espectroscópica de emissão atômica multielementar que emprega um laser pulsado de alta energia para a produção do plasma e não requer a preparação de amostras, e nem o uso de reagentes. Com o LIBS leva-se menos de 10 s para medir a amostra, sendo considerada uma técnica promissora para a análise do solo *in situ*. Portanto, este estudo teve como objetivo avaliar LIBS como ferramenta para quantificação de carbono, alumínio e ferro em solos amazônicos. A partir dos resultados de LIBS, uma forte correlação foi encontrada e os coeficientes de correlação de Pearson's obtidos foi $R = 0,98$ e $R = 0,99$ para o carbono e o alumínio, respectivamente, entre os valores obtidos por LIBS e as técnicas de referências (CHNS e ICP OES) para o Espodosolo Humilúvico. Nenhuma relação foi observada para o ferro, provavelmente devido aos teores estarem abaixo do limite de detecção.

Palavras-chave: espectroscopia de emissão ótica com plasma induzido por laser, análise de solos, quantificação de carbono, quantificação de alumínio.

QUANTIFICATION OF CARBON, ALUMINUM AND IRON IN AMAZONIAN SANDY SOIL USING THE LASER-INDUCED BREAKDOWN SPECTROSCOPY (LIBS)

Abstract: The C cycle in the Brazilian forests is very important, mainly for issues addressed to climate changes and soil management. To evaluate and to understand the carbon and other elements cycles in Amazonian soil can help scientists to improve models and foresee scenarios. New methods, allowing carbon measurements on site, are a crucial approach for this kind of region. Laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) is a multielemental atomic emission spectroscopy technique that employs a highly energetic laser pulse for plasma production and requires neither sample preparation nor the use of reagents. As LIBS takes less than 10 s per sample measurement, it is considered a promising technique for *in situ* soil analyses. Therefore, this study aimed to evaluate LIBS as a tool for quantification of carbon, aluminum and iron in Amazonian soils. Regarding the carbon and aluminum content results for the Spodosol samples, a strong correlation was found between the LIBS values and the standard techniques (CHNS and ICP OES). The Pearson's coefficients obtained were $R = 0.98$ and $R = 0.99$ for carbon and aluminum, respectively. It was not observed any differences for the iron contents from the analyzed samples, probably due to the low content observed regarding the detection limit this element presents.

Keywords: laser-induced breakdown spectroscopy, soil analysis, carbon content, aluminum content.

1. Introdução

As florestas tropicais desempenham um papel fundamental no ciclo do carbono devido à sua elevada produção de fitomassas e de sua sensibilidade às pressões antropogênicas (REEVES, 1997). As florestas são importantes prestadores de serviços ambientais, tais como a biodiversidade, sequestro de carbono, regulação dos recursos hídricos e ciclos de nutrientes. A floresta Amazônica é a maior floresta tropical do mundo, com cerca de 60% da área de floresta tropical do mundo, abrangendo um amplo e dinâmico reservatório de carbono, mas este carbono pode ser liberado para a atmosfera por causa do desmatamento, manejo inadequado do solo e impacto das mudanças climáticas (MALHI et al., 2006).

Mais de 18% da região Amazônica é coberta por sistemas Latossolos-Espodossolos, que são caracterizados pela justaposição de Espodossolos e Latossolos sobre as mesmas unidades de paisagem (LUCAS et al., 2012). A Amazônia apresenta uma extensa área de Espodossolos, caracterizados pela presença de horizontes arenosos espessos, recobrimo horizontes mais argilosos e frequentemente associados com sistemas Latossolos-Espodossolos (LUCAS et al., 2012).

Recentemente, os esforços de pesquisa se concentraram em medir carbono do solo *in situ* utilizando uma variedade de métodos. Estes métodos incluem o espalhamento inelástico de nêutrons (INS), espectroscopia de infravermelho próximo (NIRS) e outras técnicas. A técnica mais comumente utilizada para determinação de carbono no solo é a análise elementar. Para determinar a concentração de outros elementos, técnicas espectroscópicas de absorção ou de emissão atômica são geralmente utilizadas. Portanto, para a determinação de carbono e outros elementos em amostras de solo, como, por exemplo, alumínio e ferro são necessário pelo menos duas técnicas analíticas e requer vários aparatos que aumentam os custos analíticos (NICOLODELLI et al., 2014).

A espectroscopia de emissão ótica com plasma induzido por laser (LIBS) é uma técnica analítica baseada nas emissões atômicas e iônicas de constituintes elementares da amostra. Devido às suas características instrumentais, LIBS é capaz de realizar análise multielementar simultânea e direta, dispensando o pré-tratamento das amostras ou utilização de reagentes, além de mostrar o potencial para realizar análise *in situ* (SANTOS JUNIOR et al., 2006). Esta técnica baseia-se na análise espectral da radiação emitida pelo plasma gerado pela focalização do pulso de laser intenso na superfície da amostra, que provoca a evaporação, a atomização e ionização emitindo radiações características dos elementos presentes no material em estudo.

A análise qualitativa do espectro de emissão de LIBS proporciona uma impressão digital da amostra com respeito a sua composição elementar (PASQUINI et al., 2007). A técnica LIBS tem sido empregada com sucesso em análises qualitativas e quantitativas de amostras de diversas origens e natureza, incluindo solos, para determinar o teor de carbono, vários elementos e poluentes (NICOLODELLI et al., 2014).

Avaliar e compreender a dinâmica do carbono e de outros elementos no solo da Amazônia pode ajudar os cientistas a melhorar os modelos e antecipar cenários relativos às mudanças climáticas. Novos métodos, que permitem medições de carbono do solo *in situ*, são uma abordagem fundamental para este tipo de região, devido aos custos financeiros para a coleta e envio de amostras de solo da floresta para o laboratório, demandando tempo nesta atividade. Portanto, este estudo teve como objetivo avaliar LIBS como ferramenta para quantificação de carbono, alumínio e ferro em solos amazônicos.

2. Materiais e Métodos

As amostras de solo foram coletadas na cidade de São Gabriel da Cachoeira, estado do Amazonas, Brasil, entre as coordenadas geográficas 0°6'21" S and 66°54'22" W. As amostras do Espodossolo Humilúvico foram coletadas da floresta densa Amazônica e, apresenta a seguinte sucessão vertical de horizontes: A1 e A2 (superficial organo-mineral); E1 e E2 (álbicos); Bh e Bhs (espódicos); Tr (transição); K1 e K2 (conjunto inferior de camadas de caulim), resultando em um total de 9 amostras.

As amostras foram secas à temperatura ambiente, peneiradas para remover as raízes (2,0 mm), moídas e então peneiradas novamente para a obtenção de partículas menores que 0,15 mm. As amostras homogeneizadas foram submetidas a uma pressão de 10 toneladas durante 2 minutos para a confecção de pastilhas, resultantes da prensagem em moldes de aço (1 cm de diâmetro e 2 mm de espessura). Para cada amostra de solo foram preparadas duas pastilhas.

As medidas foram realizadas utilizando um espectrômetro LIBS 2500 (Ocean Optics, Dunedin, USA), equipado com um laser de Nd:YAG pulsado (Q-switched) emitindo em 1064 nm com energia máxima do pulso de 75 mJ, duração de pulso de 8 ns, tempo de integração de 2,1 ms, diâmetro do feixe do laser (laser spot) em torno de 0,5 mm, taxa de repetição de até 500 Hz; detector CCD (charge-coupled device) de 14336 pixels; sete espectrômetros cobrindo a faixa espectral de 190-980 nm e com resolução ótica em torno de 0,1 nm. Em cada amostra de solo foram realizadas, cada uma dessas em área diferente da pastilha, sendo que cada uma corresponde ao acúmulo de 1 tiro de limpeza e 2 tiros para aquisição. O offset dos espectros LIBS foi corrigido pela subtração da média da região de ruído aleatório próximo à linha de emissão do elemento C. Após a correção do offset, a relação sinal/ruído foi melhorada pela média dos 60 espectros.

Um espectrômetro de emissão ótica com plasma acoplado indutivamente (ICP OES) com configuração radial (VISTA PRO-CCD, Varian, Mulgrave, Austrália), foi usado para as determinações de referência de Al e Fe. Antes das medidas de ICP OES, a etapa de digestão das amostras foi realizada em um sistema aberto, a uma temperatura de 110° C – 120° C, usando 1 g de amostra de solo e 20 mL de água régia (1HNO₃: 3HCl).

O teor de carbono total das amostras de solos foi medida por um analisador elementar CHNS/O da marca Perkin Elmer modelo 2400. As amostras de solos foram moídas em partículas menores do que 0,15 mm e, depois

pesadas diretamente em cápsulas de estanho, utilizando uma microbalança (Perkin Elmer AD-6 Auto Balance Controller), que foi conectada ao analisador elementar 2400 CHNS/O para aquisição direta das massas. Em seguida, as cápsulas de estanho foram fechadas e inseridas no interior do forno. Todos os resultados da análise elementar foram calculados com referência ao valor de C conhecido da acetanilida, um padrão orgânico de composição elementar conhecida, por meio do cálculo do fator de valor K.

3. Resultados e Discussão

Os valores obtidos para os teores totais de carbono, alumínio e ferro por análise elementar (CHNS) e ICP OES das amostras de solo do Espodossolo Humilúvico são mostrados na Tabela 1.

Foram observadas variações diferenciadas nos teores de carbono para as amostras do Espodossolo Humilúvico, ocorrendo uma diminuição nos teores de carbono dos horizontes superficiais orgânicos (A1 e A2) até os horizontes espódicos (Bh e Bhs) (Tabela 1). Os teores de alumínio foram mais elevados que os de ferro e, houve uma clara tendência de aumento em subsuperfície nos teores de alumínio até o horizonte de transição e para o ferro até os horizontes espódicos (Bh e Bhs) (Tabela 1).

Tabela 1. Teores totais de carbono, alumínio e ferro das amostras de solo do Espodossolo Humilúvico (EH) obtidos pelas técnicas de referência CHNS e ICPOES.

Amostras ⁽¹⁾	Horizonte/ Camada	Profundidade (cm)	% C	% Al (x10 ⁻⁴)	% Fe (x10 ⁻⁴)
EH	A1	0 – 5	3,0	25,0 ± 0,3	3,6 ± 0,4
EH	A2	5 – 30	0,8	10,8 ± 0,3	1,8 ± 0,4
EH	E1	30 – 180	< LOD	1,0 ± 0,3	0,4 ± 0,4
EH	E2	180 – 202,5	< LOD	2,4 ± 0,3	0,9 ± 0,4
EH	Bh	202,5 – 204	0,4	36,0 ± 0,3	5,1 ± 0,4
EH	Bhs	204 – 214	0,3	59,9 ± 0,3	8,9 ± 0,4
EH	Transição	214 – 245	3,2	610,1 ± 0,3	1,3 ± 0,4
EH	K1	245 – 290	0,7	326,4 ± 0,3	34,8 ± 0,4
EH	K2	290+	< LOD	273,3 ± 0,3	3,1 ± 0,4

< LOD (limite de detecção): abaixo do limite de detecção do analisador elementar (CHNS).

A Figura 2 (a) mostra um espectro típico de LIBS do horizonte de transição (Tr) do Espodossolo Humilúvico. Na Figura 2 (a) não foi possível observar linhas de Fe no espectro LIBS das patilhas do Espodossolo Humilúvico, provavelmente, porque a concentração de Fe presente está abaixo do limite de detecção ótica. Na Figura 2 (b) são mostradas as linhas de emissão de C e Al do horizonte espódico (Bhs), onde a linha de C em 193,03 nm sofre interferência pela linha de Al.

Em relação à quantificação de carbono, a linha de emissão de C (I) em 193,03 nm foi usada. As amostras de solo do Espodossolo Humilúvico foram consideradas na comparação entre as intensidades das linhas de C do LIBS e o teor de C determinado pela técnica de referência utilizada o CHNS. As amostras extraídas do horizonte de caulim (K1 e K2), não foram contabilizadas, porque esses horizontes de caulim formados a partir de rochas sedimentares são considerados minério e não solo (NICOLODELLI et al., 2014). A Figura 3 (a) apresenta a correlação entre as áreas LIBS da linha de C em 193,03 nm, corrigido pelas linhas de Al como uma função do teor de C determinado por CHNS e a Figura 3 (b) a correlação entre as áreas LIBS da linha de Al em 199,01 nm e os teores de Al determinado por ICP OES para as amostras do Espodossolo Humilúvico.

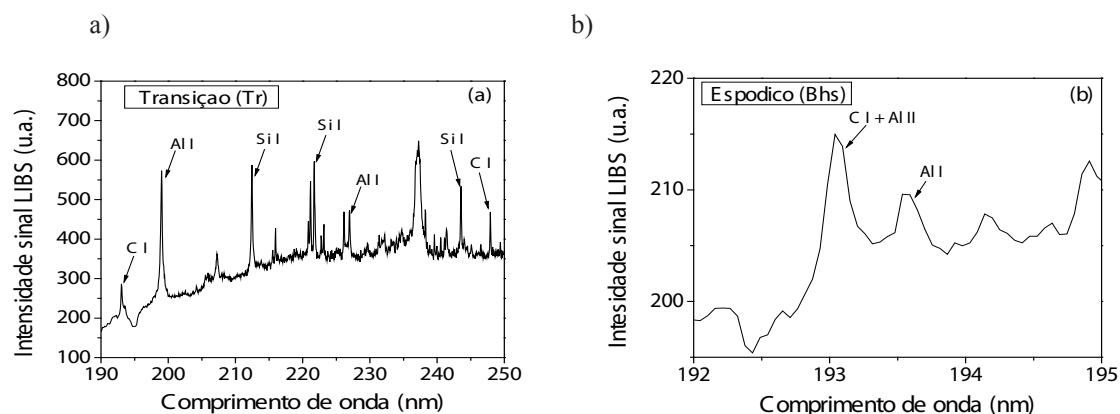


Figura 2. (a) Espectro LIBS da amostra do Espodossolo Humilúvico no horizonte de transição (Tr). (b) Linha de emissão de C em 193,03 nm interferida por Al no horizonte espódico (Bhs).

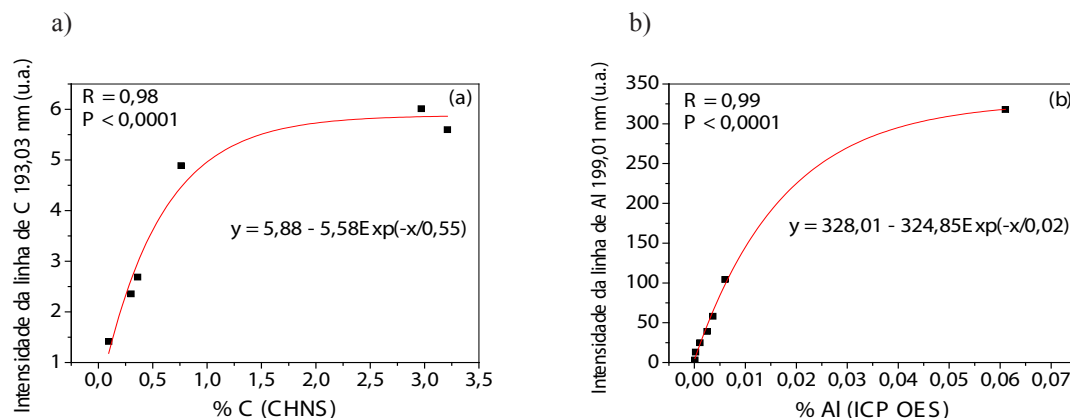


Figura 3. (a) Correlação entre o teor de C determinado por CHNS e as intensidades LIBS da linha de C em 193,03 nm. (b) Correlação entre o teor de Al determinado por ICP OES e as intensidades LIBS da linha de Al em 199,01 nm do Espodossolo Humilúvico.

Uma forte correlação entre estas medidas foi encontrada e os coeficientes de correlação de Pearson's obtidos para os ajustes logarítmicos para o C e o Al, respectivamente, foram $R = 0,98$ e $R = 0,99$ com baixa dispersão $P < 0,0001$ (Figura 3 (a), (b)), indicando que LIBS pode ser utilizado semi-quantitativamente para avaliar o teor de C e Al nos horizontes do Espodossolo Humilúvico. Nenhuma relação foi observada para o Fe, provavelmente devido aos teores estarem abaixo LOD.

4. Conclusões

A partir dos resultados de LIBS, uma forte correlação foi encontrada e os coeficientes de correlação de Pearson's obtidos para o ajuste logarítmico foi de $R = 0,98$ e $R = 0,99$ para o carbono e o alumínio, respectivamente, entre os valores obtidos por LIBS e as técnicas de referência (CNHS e ICP OES). A técnica LIBS pode ser utilizada para avaliação em campo, possibilitando os estudos da dinâmica de carbono e outros elementos no solo, sendo uma ferramenta alternativa para análise semi-quantitativa de carbono e alumínio em solos da região Amazônica.

Agradecimentos

Os autores agradecem a FAPESP (CEPOF, proc. 2013/07276-1), CNPq (proc. 403405/2013 e 479994/2013-7), CAPES e EMBRAPA (projetos 03.11.09.013.00.00 e 04.11.10.004.00.06.02) pelo apoio financeiro deste estudo.

Referências

- LUCAS, Y.; MONTES, C. R.; MOUNIER, S.; CAZALET, M. L.; ISHIDA, D.; ACHARD, R.; GARNIER, C.; MELFI, A. J. Biogeochemistry of an Amazonian podzol-ferralsol soil system with white kaolin. *Biogeosciences*, v. 9, p. 3705-3720, 2012.
- MALHI, Y.; WOOD, D.; BAKER, T. R.; WRIGHT, J.; PHILLIPS, O. L.; COCHRANE, T.; MEIR, P.; CHAVE, J.; ALMEIDA, S.; ARROYO, L.; HIGUCHI, N.; KILLEEN, T.; LAURANCE, S. G.; LAURANCE, W. F.; LEWIS, S.L.; MONTEAGUDO, A.; NEILL, D. A.; VARGAS, P. N.; PITMAN, N. C. A.; QUESADA, C. A.; SALOMÃO, R.; SILVA, J. N. M.; LEZAMA, A. T.; TERBORGH, J.; MARTÍNEZ, R. V.; VINCETI, B. The regional variation of aboveground live biomass in old-growth Amazonian forests. *Global Change Biology*, v. 12, p. 1107-1138, 2006.
- NICOLODELLI, G.; MARANGONI, B. S.; CABRAL, J. S.; VILLAS-BOAS, P. R.; SENESI, G. S.; SANTOS, C. H.; ROMANO, R. A.; SEGNI, A.; LUCAS, Y.; MONTES, C. R.; MILORI, D. M. B. P. Quantification of total carbon in soil using laser-induced breakdown spectroscopy: a method to correct interference lines. *Applied Optics*, v. 53, n. 10, p. 2170 – 2176, 2014.
- PASQUINI, C.; CORTEZ, J.; SILVA, L. M. C.; GONZAGA, F. B. Laser induced breakdown spectroscopy. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, v. 18, p. 463-512, 2007.
- REEVES, D. W. The role of soil organic matter in maintaining soil quality in continuous cropping systems. *Soil & Tillage Research*, v. 43, p. 131– 67, 1997.
- SANTOS-JUNIOR, D.; TARELHO, L. V. G.; KRUG, F. J.; MILORI, D. M. B. P.; MARTIN-NETO, L.; VIEIRA-JUNIOR, N. D. Espectrometria de emissão ótica com plasma induzido por laser (LIBS) – fundamentos, aplicações e perspectivas. *Revista Analytica*, v. 24, p. 72- 81, 2006.



CARACTERIZAÇÃO DE SUBSTÂNCIAS HÚMICAS EXTRAÍDAS DE SOLOS ARENOSOS DE ALGUMAS REGIÕES DA AMAZÔNIA UTILIZANDO DIFERENTES TÉCNICAS DE FLUORESCÊNCIA E PARAFAC

C.H. dos Santos^{1,2}, G. Nicolodelli², R.A. Romano^{3,2}, A.M. Tadini^{1,2}, C.R. Montes⁴, S. Mounier⁵, P.R. Villas-Boas², L. Martin-Neto², D.M.B.P. Milori²

(1) Instituto de Química de São Carlos, IQSC/USP, Avenida Trabalhador São-Carlense, 400, 13560-970, São Carlos, SP, cleberhilario@gmail.com, amandatadini@hotmail.com

(2) Embrapa Instrumentação, Rua XV de Novembro, 1452, 13560-970, São Carlos, SP, gunicolodelli@hotmail.com, paulino.villas-boas@embrapa.br, ladislau.martin@embrapa.br, debora.milori@embrapa.br

(3) Instituto de Física de São Carlos, IFSC/USP, Avenida Trabalhador São-Carlense, 400, 13560-970, São Carlos, SP, renan.romano@gmail.com

(4) Centro de Energia Nuclear na Agricultura, NUPEGEL/CENA/USP, Avenida Centenário, 303, 13418-900, Piracicaba, SP, crmlauar@usp.br

(5) Université de Toulon, PROTEE, EA 3819, 83957 La Garde, França, mounier@univ-tln.fr

Resumo: A floresta Amazônica tem a maior biodiversidade do mundo e representa um enorme reservatório de carbono, tanto na vegetação como no solo. O entendimento do ciclo do carbono neste bioma é muito importante, especialmente em questões que abordam as mudanças climáticas. No presente estudo, ácidos húmicos (AHs) obtidos a partir de uma topossequência de um sistema Latossolo-Espodossolo com caulim associado foi estudado utilizando a fluorescência induzida por laser (FIL), matrizes de fluorescência de excitação-emissão (MEE) combinada com a análise de fatores paralelos (PARAFAC). A MEE foi mais seletiva e sensível em relação às técnicas de fluorescência bidimensional para os AHs, mostrando informações interessantes relacionadas com as variações estruturais e as diferenças entre os cromóforos, em termos de sinal de fluorescência de AH. Os espectros de MEEs combinado com o PARAFAC permitiu identificar dois fluoróforos com CORCONDIA de 84,2%. A técnica FIL mostrou para o Espodossolo Humilúvico que no horizonte de transição (Tr) ocorreu um acúmulo de carbono em subsuperfície e a infiltração destes nos horizontes de caulim K1 (peneira molecular) e K2 (acúmulo de carbono mais humificado). Os resultados para o Espodossolo Humilúvico parecem confirmar o modelo de estrutura supramolecular para o AH, porque a proporção entre os fluoróforos muda ao longo do perfil. Portanto, a utilização de FIL, fluorescência 3D combinada com PARAFAC pode fornecer informações sobre os processos de transformação das substâncias húmicas (SHs) no solo, e tornar-se métodos analíticos interessantes para o estudo das SHs em diferentes solos.

Palavras-chave: fluorescência induzida por laser; ácido húmico; fluorescência tridimensional; fluoróforos; parafac.

CHARACTERIZATION OF HUMIC SUBSTANCES EXTRACTED OF SANDY SOIL FROM SOME REGIONS OF THE AMAZON USING DIFFERENT TECHNIQUES OF FLUORESCENCE AND PARAFAC

Abstract: The Amazon rainforest presents one of the greater biodiversity in the world and a huge and dynamic carbon reservoir, both in the vegetation and in the soil pools. The understanding of the carbon cycle in this biome is very important, especially on issues addressing climate change. In the present study, humic acids (HAs) obtained from a toposequence of an Oxisol-Spodosol system associated with kaolin was studied using laser-induced fluorescence spectroscopy (LIFS) and fluorescence emission-excitation matrix (EMM) combined with parallel factor analysis (PARAFAC). The EEMs were more selective and sensitive compared to two-dimensional fluorescence techniques for the HAs, showing interesting information related to structural variations and differences between the chromophores in terms of the HA fluorescence signal. The EEMs spectra combined with the PARAFAC allowed to identify two fluorophores with CORCONDIA 84.2%. The LIFS technique applied to the Humiluvic Spodosol soil showed that in the transition horizon (Tr) occurred an accumulation of carbon in subsurface and an infiltration in the kaolin (K1) horizon (molecular sieve) and K2 (accumulation of more humified carbon). The results for the Humiluvic Spodosol seem to corroborate to the model of supramolecular structure of humic acids, since the ratio between the fluorophores changes along the profile. Therefore, the use of LIFS, 3D fluorescence combined with PARAFAC can provide information about the transformation processes of humic substances (HSs) in soils, becoming an interesting analytical tool for studying HSs of different soils.

Keywords: laser-induced fluorescence spectroscopy; humic acid; three-dimensional fluorescence; fluorophores; parafac.

1. Introdução

A floresta Amazônica representa a maior biodiversidade do mundo, abrangendo um amplo e dinâmico reservatório de carbono, mas esta fonte de carbono pode ser liberada para a atmosfera através do desmatamento, uso não conservador do solo e mudança climática. Na Amazônia, as relações entre os estoques de carbono do solo e de carbono na vegetação natural são pouco compreendidos. A Amazônia tem uma vasta área de Espodosolos, caracterizada por horizontes arenosos espessos, recobrimdo horizontes mais argilosos e associados a sistemas Latossolo-Espodosolo (LUCAS et al., 2012).

A matéria orgânica do solo (MOS) é um componente essencial na qualidade e na sustentabilidade do solo (STEVENSON, 1994). É formada por frações orgânicas com diferentes labilidades. O estudo da vulnerabilidade do carbono orgânico do solo devido às atividades antrópicas e/ou mudanças climáticas é importante para a construção de modelos de simulação para prever futuros cenários e para auxiliar nas tomadas de decisões ambientais corretivas. Substâncias húmicas (SHs) são matéria orgânica (MO) que é altamente decomposta e o tipo de carbono mais estável no solo. Técnicas espectroscópicas são geralmente utilizadas para estudar a estrutura química das substâncias húmicas.

A espectroscopia de fluorescência induzida por laser (FIL) aplicada a solos é uma técnica recente, que tem se mostrado eficiente na análise da MO de solos inteiros (solos não submetidos a tratamentos químicos ou físicos), sem a necessidade de extração dos ácidos húmicos (AHs) (MILORI et al., 2006). FIL tem como princípio básico excitar a amostra de solo com um laser com emissão na região do azul ou violeta o que resulta na fluorescência de grupos funcionais mais complexos da MOS.

Devido à complexidade da estrutura química dos AHs, é normalmente muito difícil de extrair a informação quantitativa a partir dos espectros de emissão de fluorescência. Por esta razão, a espectroscopia de matrizes de fluorescência de excitação-emissão (MEE), combinada com a análise de fatores paralelos (PARAFAC) (LUCIANI et al., 2008) permite a caracterização e identificação de cada fluoróforo nos espectros de MEE. Portanto, este estudo teve como objetivo caracterizar a MO e os ácidos húmicos obtidos a partir de sistema Latossolo-Espodosolo, empregando a FIL e MEE combinada com a PARAFAC.

2. Materiais e Métodos

As amostras foram coletadas em São Gabriel da Cachoeira, estado do Amazonas, Brasil, entre as coordenadas geográficas 0°6'21" S and 66°54'22" W. O perfil de solo analisado é um Espodosolo Humilúvico. A amostragem foi realizada em profundidades de acordo com os horizontes do solo até atingir a rocha. O Espodosolo Humilúvico apresenta a seguinte sequência de horizontes: A1 e A2 (superficial organo-mineral); E1 e E2 (álbicos); Bh e Bhs (espódicos); Tr (transição); K1 e K2 (conjunto inferior de camadas de caulim com infiltração de MO). No total, 9 amostras foram coletadas. As amostras foram secas à temperatura ambiente, peneiradas para remover as raízes (2,0 mm), moídas e então peneiradas novamente (106 µm), a fim de se obter amostras homogêneas. AHs foram extraídos dessas amostras de solos utilizando o método recomendado pela Sociedade Internacional de Substâncias Húmicas (IHSS).

Para a determinação do teor de carbono total no solo, foram utilizadas as amostras sem tratamento. As amostras foram moídas de forma a se obterem partículas menores que 0,15 mm. Estas amostras foram pesadas diretamente em cápsulas de estanho e analisadas por um analisador elementar CHNS/O da marca Perkin Elmer modelo 2400.

As soluções de AHs foram preparadas utilizando NaHCO₃ 0,05 mol L⁻¹. A concentração ideal para cada uma das amostras de AH foi determinada por espectroscopia de UV-vis. Para pH ao redor de 8,0 a absorção a 254 nm foi mantida inferior a 0,1. Este procedimento é necessário para reduzir as interações moleculares (efeito de filtro interno) (LUCIANI et al., 2008). O espectrômetro de absorção UV-vis SHIMADZU modelo UV-1601 PC foi usado. Os espectros de fluorescência foram adquiridos no modo de excitação-emissão (MEE), utilizando um espectrômetro de luminescência Perkin Elmer modelo LS-50B. As faixas de varredura foram 240-700 nm para emissão e 220-510 nm para excitação. Os espectros foram obtidos com um filtro de 290 nm e um incremento de excitação de 10 nm, totalizando 30 varreduras. PARAFAC foi usado para extrair informações a partir dos dados obtidos pela espectroscopia de fluorescência clássica de MEE, o que permitiu identificar a contribuição das intensidades dos fluoróforos mais representativos.

A avaliação do grau de humificação da MOS foi realizada através da espectroscopia de FIL. Os espectros de emissão de FIL foram obtidos a partir de amostras de solo secas à temperatura ambiente, moídas e peneiradas (106 µm). Após, cerca de 0,5 g de cada amostra foram submetidas a 10 ton de pressão durante 2 minutos para formar pastilhas. Para cada amostra de solo foram preparadas duas pastilhas. Os parâmetros adotados nas análises foram: intervalo de varredura entre 475-800 nm; tempo de integração de 30 ms; boxcar 4 e average 5.

3. Resultados e Discussão

Os valores dos teores de carbono das amostras de solo são mostrados na Tabela 1, de acordo com a análise elementar (CHNS). Como pode ser observado, as amostras apresentam diferentes variações nos teores de carbono do Espodossolo Humilúvico.

Tabela 1. Teores de carbono das amostras de solo inteiro obtidos para o Espodossolo Humilúvico.

Amostras ⁽¹⁾	Horizonte/ Camada	Profundidade (cm)	Teor de Carbono %
EH	A1	0 – 5	3,00 ± 0,10
EH	A2	5 – 30	0,77 ± 0,10
EH	E1	30 – 180	< LOD
EH	E2	180 – 202,5	< LOD
EH	Bh	202,5 – 204	0,38 ± 0,07
EH	Bhs	204 – 214	0,33 ± 0,06
EH	Transição	214 – 245	3,21 ± 0,01
EH	K1	245 – 290	0,73 ± 0,07
EH	K2	290+	< LOD

⁽¹⁾EH: Espodossolo Humilúvico. < LOD (limite de detecção): abaixo do limite de detecção do analisador elementar (CHNS).

A Figura 1 mostra dois exemplos dos espectros de fluorescência MEE obtido para o AH.

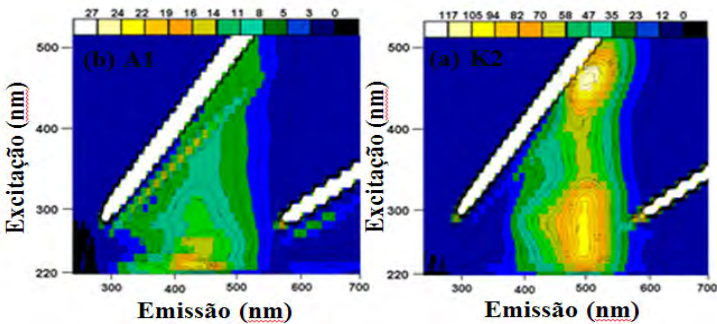


Figura 1. Espectro de fluorescência total no modo MEE obtidos para as amostras de AH (concentração 10 mg L⁻¹, pH 8,0) a partir dos horizontes (a) A1 e (b) K2 do Espodossolo Humilúvico.

O diagnóstico de consistência do tensor núcleo (CORCONDIA) é uma ferramenta eficaz para determinar o número apropriado de componentes nos modelos PARAFAC. Para o modelo proposto utilizando duas componentes, o CORCONDIA foi de cerca de 84,2%. A Figura 2 mostra os dois fluoróforos identificados utilizando o PARAFAC (LUCIANI et al., 2008).

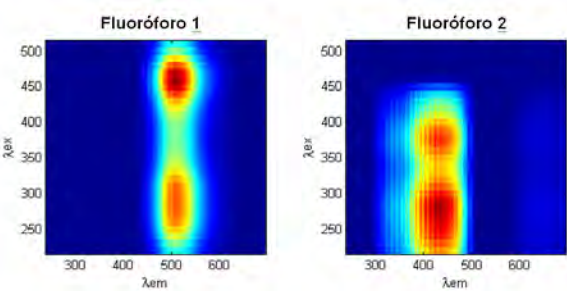


Figura 2. Fluoróforos 1 e 2 obtidos pelo método PARAFAC e descritivos da fluorescência tridimensional (MEE) dos AH extraídos do Espodossolo Humilúvico.

Com base no perfil do espectro mostrado na Figura 2, o Fluoróforo 1 parece estar associado com o AH mais complexo e mais humificado (STEVENSON, 1994; MILORI et al., 2002).

As contribuições dos fluoróforos em cada horizonte são apresentados na Figura 3 (a). Os resultados mostram que a estrutura química do AH mudou ao longo do perfil. Para o horizonte superficial e espódico (Bhs), a estrutura do AH tem uma maior contribuição do Fluoróforo 2. A partir do horizonte de transição (Tr), a contribuição do Fluoróforo 1 aumenta e torna-se maior do que o Fluoróforo 2.

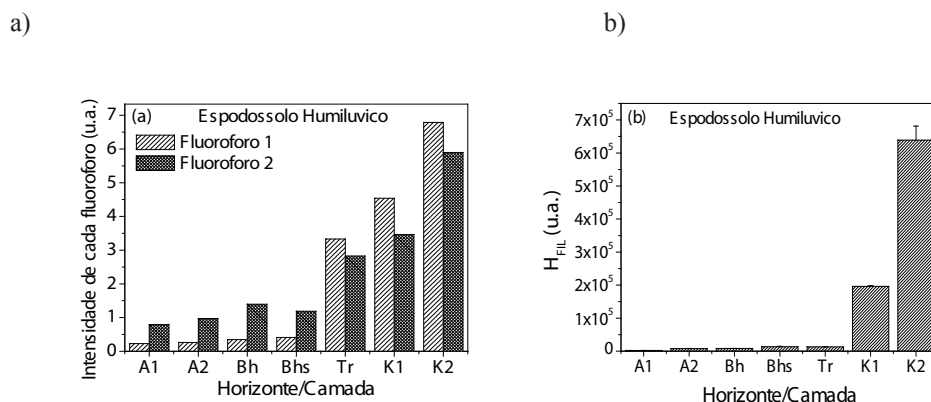


Figura 3. (a) Contribuições a fluorescência dos Fluoróforos 1 e 2 dos AH extraídos do Espodossolo Humilúvico, no perfil de amostragem. (b) Valores de HFIL obtidos para todas as amostras de solo inteiro do Espodossolo Humilúvico, no perfil de amostragem.

Assim, os resultados para o Espodossolo Humilúvico parecem confirmar o modelo de estrutura supramolecular para o AH, porque a proporção entre os fluoróforos muda ao longo do perfil (PICCOLO, 2001). Se consideramos o modelo macromolecular para o AH, a relação entre os diferentes fluoróforos de uma molécula deve ser mantida constante ao longo do perfil.

Na Figura 3 (b), tem-se o comportamento do índice de humificação em função das profundidades para o Espodossolo Humilúvico obtido por FIL. A técnica FIL mostrou para o Espodossolo Humilúvico que no horizonte de transição (Tr) ocorreu um acúmulo de carbono em subsuperfície e a infiltração destes nos horizontes de caulim K1 (peneira molecular) e K2 (acúmulo de carbono mais humificado). Estes resultados corroboram com os resultados obtidos pela combinação de MEE e PARAFAC para os AH extraídos do Espodossolo Humilúvico.

4. Conclusões

A espectroscopia de FIL foi uma técnica útil para avaliar a humificação da matéria orgânica do solo nas amostras de solos estudadas. A combinação de MEE e PARAFAC permitiu caracterizar os AH, identificando dois fluoróforos com CORCONDIA de 84,2%. Portanto, a utilização de FIL, fluorescência 3D combinada com PARAFAC pode fornecer informações sobre os processos de transformação das substâncias húmicas (SHs) no solo, e tornar-se métodos analíticos interessantes para o estudo das SHs em diferentes solos.

Agradecimentos

Os autores agradecem a FAPESP (CEPOF, proc. 2013/07276-1), CNPq (proc. 403405/2013 e 479994/2013-7), CAPES e EMBRAPA (projetos 03.11.09.013.00.00 e 04.11.10.004.00.06.02) pelo apoio financeiro deste estudo.

Referências

- LUCAS, Y.; MONTES, C. R.; MOUNIER, S.; CAZALET, M. L.; ISHIDA, D.; ACHARD, R.; GARNIER, C.; MELFI, A. J. Biogeochemistry of an Amazonian podzol-ferralsol soil system with white kaolin. *Biogeosciences*, v. 9, p. 3705-3720, 2012.
- LUCIANI, X.; MOUNIER, S.; PARAQUETTI, H. H. M.; REDON, R.; LUCAS, Y.; BOIS, A.; LACERDA, L. D.; RAYNAUD, A.; RIPERT, A. Tracing of dissolved organic matter from the SEPETIBA Bay (Brazil) by PARAFAC analysis of total luminescence matrices. *Marine Environmental Research*, v. 2, p. 148-157, 2008.
- MILORI, D. M. B. P.; MARTIN-NETO, L.; BAYER, C.; MIELNICZUK, J.; BAGNATO, V. S. Humification degree of soil humic acids determined by fluorescence spectroscopy. *Soil Science*, v. 167, p. 739-749, 2002.
- MILORI, D.M.B.P.; GALETI, H.V.A.; MARTIN-NETO, L.; DIECKOW, J.; GONZÁLEZ-PÉREZ, M.; BAYER, C.; SALTON, J. "Organic matter study of whole soil samples using laser-induced fluorescence spectroscopy". *Soil Science Society of America Journal*, v. 70, p. 57-63, 2006.
- PICCOLO, A. The supramolecular structure of humic substances. *Soil Science*, v. 166, n. 11, p. 810-832, 2001.
- STEVENSON, F. J. Humus chemistry: genesis, composition, reaction. New York: Wiley Interscience, 1994, P. 443.



ESPECTROSCOPIA DE FLUORESCENCIA EM MATRIZ EXCITAÇÃO-EMIÇÃO APLICADA A ÁCIDOS HÚMICOS EXTRAÍDOS DE HORIZONTES ESPÓDICOS DA FLORESTA AMAZÔNICA

B.S. de Paula^{1,2}, D.M.B.P. Milori², C.R. Montes³, W.T.L. da Silva²

- (1) Instituto de Química de São Carlos, IQSC/USP, Avenida Trabalhador São-Carlense, 400, 13560-970, São Carlos, SP, brunodepaula@usp.br
(2) Embrapa Instrumentação, Rua XV de Novembro, 1452, 13560-970, São Carlos, SP, débora.milori@embrapa.br, wilson.lopes-silva@embrapa.br
(3) Centro de Energia Nuclear na Agricultura, CENA/USP, Avenida Centenário, 303, 13400-970, Piracicaba, SP, crmlauar@usp.br

Resumo: Estudos recentes mostraram que os Espodossolos da Floresta Amazônica têm capacidade de armazenar carbono além do previsto em estudos anteriores e por isso, pesquisas têm se desenvolvido para entender a dinâmica e caracterizar física e quimicamente esta matéria orgânica que se acumula em profundidade. Para tanto, este trabalho utilizou a combinação da técnica de Espectroscopia de Fluorescência em Matriz de Excitação-Emissão (EEM) com a ferramenta estatística Análise de Fatores Paralelos (PARAFAC), afim de se obter informações sobre o padrão de evolução dos cromóforos e a origem química dos ácidos húmicos extraídos de diferentes profundidades de Espodossolos da bacia do Rio Negro, no estado da Amazônia. Através da análise dos componentes e dos *scores* encontrados para cada profundidade, foi possível diferenciar as amostras superficiais, intermediárias e profundas quanto à degradação microbiana da matéria orgânica, sua humificação e ainda condições redox evidenciadas pela presença de quinonas oxidadas e reduzidas nos diferentes perfis. Constatou-se que a atividade microbiana se relaciona positivamente com a humificação e que este processo ocorre em maior escala entre as profundidades de 1 a 4 metros, neste tipo de solo.

Palavras-chave: fluorescência em matriz excitação-emissão (MEE), PARAFAC, espodossolos, floresta amazônica.

EXCITATION-EMISSION MATRIX FLUORESCENCE SPECTROSCOPY APPLIED TO HUMIC ACIDS EXTRACTED FROM SPODIC HORIZONS FROM AMAZON FOREST

Abstract: Recent studies have shown that the Amazon rainforest Spodosols, have carbon storage capacity beyond that provided in previous studies and therefore research has been developed to understand the dynamics and characterize physical and chemically this organic matter that accumulates in depth. Therefore, this study has used the combination of the technique Excitation-Emission Matrix Fluorescence Spectroscopy (EEM) with the statistical tool Parallel Factors Analysis (PARAFAC), in order to obtain information about the evolution pattern of chromophores and the chemical origin of the of humic acids extracted from different depths from the Black River basin Spodosols. Through the analysis of components and scores found for each depth, it was possible to differentiate among the superficial, intermediate and deep samples, regarding to microbial degradation of organic matter, humification and redox conditions. We observed that microbial activity is positively related to humification and this process occurs on a larger scale in depths of 1 to 4 meters, for this type of soil.

Keywords: excitation-emission matrix fluorescence spectroscopy (EEM), PARAFAC, spodosol, Amazon rainforest.

1. Introdução

Os Espodossolos, conhecidos também como podzóis, ocorrem amplamente em regiões úmidas frias ou em regiões quentes tropicais úmidas (LUNDSTRÖM et al, 2000). Em ambos os casos, podem ser caracterizados pelos seguintes horizontes: um horizonte A superficial com material vegetal em decomposição, um horizonte E eluvial, formado principalmente por areia quartzosa ou minerais originais pouco intemperizados e horizontes B espódicos, enriquecidos com substâncias húmicas que se acumulam (Bh) ou com óxidos de ferro e alumínio (Bs). A especificidade dos podzóis se dá pela lixiviação completa dos elementos do horizonte E, incluindo Al e Fe. Esses elementos são pouco solúveis nas condições de solução do solo, e supõe-se que a matéria orgânica desempenhe um papel chave no seu transporte (MELFI et al., 2007).

A diferença entre o aporte de matéria orgânica e sua decomposição é o principal fator de acúmulo da matéria orgânica nos Espodossolos (LUNDSTRÖM et al, 2000). Trabalho realizado recentemente chegou a resultados surpreendentes no sentido de que os Espodossolos são capazes de armazenar em média $86,8 \pm 7,1 \text{ kg C m}^{-2}$

no horizonte superficial (10 a 115 cm), $3,1 \pm 0,9$ kg C m⁻² em horizontes arenosos (115 a 220 cm) e $66,7 \pm 5,8$ kg C m⁻² em horizontes espódicos profundos (Bh), nas áreas com drenagem deficiente (MONTES et al., 2011). Nesse sentido, estudos vêm sendo realizados para entender melhor a dinâmica e as características físico-químicas desta matéria orgânica acumulada em horizontes espódicos profundos.

A determinação das propriedades ópticas dos ácidos húmicos através da combinação das técnicas EEM e PARAFAC, constitui-se como poderosa ferramenta para a caracterização de solos e sedimentos devido à sensibilidade, especificidade, rapidez da medida e preparo das amostras e ainda uma melhora na resolução dos espectros, comparados a técnica de Fluorescência-3D isolada (SANTÍN et al., 2009).

Neste trabalho, procurou-se explorar os padrões de fluorescência dos ácidos húmicos extraídos de Espodossolos da floresta Amazônica oriundos de diferentes profundidades, afim de compreender a evolução destes padrões e ainda caracterizá-los sobre sua origem, apoiando-se em outros trabalhos disponíveis na literatura.

2. Materiais e Métodos

2.1. Amostragem e extração dos ácidos húmicos

As amostras foram coletadas na bacia do Rio Negro, na cidade de São Gabriel da Cachoeira, no estado do Amazonas (0° 49' 15,69 "S e 67° 25' 43,76" O). O Perfil do local está associado com a transformação do sistema Latossolo-Espodossolo e apresenta características de solo arenoso (perfil franco-arenoso). A vegetação acima do solo é composta por campinarana florestada e a parte mineralógica, composta principalmente pelos minerais: quartzo, caulinita, gibbsita, anatásio e rutilo. As amostras de solo foram devidamente codificadas e congeladas no local para armazenamento e transporte até o local de análise, sendo então liofilizadas e armazenadas.

Para extração dos ácidos húmicos, utilizou-se o método recomendando pela Sociedade Internacional de Substâncias Húmicas (IHSS). Os perfis selecionados, indicados como P4 e P5, foram previamente analisados por Fluorescência Induzida por Laser (FIL) e dependendo da variação do grau de humificação, combinado com o teor de carbono, os horizontes para extração foram escolhidos. Para o perfil P4, foram escolhidas as profundidades 0-25 cm, 60-90 cm, 185-195 cm, 210-230 cm, 250-280 cm e 450-490 cm. Para o perfil P5, foram escolhidas as profundidades 0-15 cm, 60-85 cm, 100-105 cm, 170-190 cm, 275-330 cm e 340-380 cm.

2.2. Espectroscopia de fluorescência em matriz excitação-emissão (EEM) e PARAFAC

As medições foram realizadas em um espectrômetro de fluorescência modelo LS-50B Perkin Elmer. Os ácidos húmicos foram dissolvidos em uma solução de bicarbonato de sódio (NaHCO₃) 0,05 mol L⁻¹ e ajustados à uma concentração de 10 mg L⁻¹ e pH 8 (MILORI et al., 2002). Seguindo o método proposto por Luciani et al. (2009), para reduzir o efeito de filtro interno nas medidas de Fluorescência-3D, foi utilizado o método da Diluição Controlada (CDA), que consiste em diluir as amostras preparadas até a absorbância em 254 nm tornar-se menor do que 0,1. Para isso, foi utilizado um Espectrofotômetro UV-Visível Shimadzu UV-1601PC. Os espectros de fluorescência no modo matriz excitação-emissão (EEM) foram adquiridos dentro do intervalo de varredura 220-510 nm para excitação e 240-700 nm para emissão, num total de 30 varreduras.

O modelo Parallel Factor Analysis (PARAFAC), decompõe estatisticamente os vetores tridimensionais de dados em componentes individuais de fluorescência (BRO, 1997). A interseção entre a técnica EEM e tratamento PARAFAC tem sido considerada uma ferramenta poderosa para a caracterização da matéria orgânica e vários trabalhos têm sido publicados nesse sentido (SANTÍN, 2009). Neste trabalho, o modelo PARAFAC foi usado para identificar o número de componentes (através do núcleo de consistência de diagnóstico (CORCONDIA)) e quantificar o *score* de cada componente que é diretamente proporcional à concentração de cada fluoróforo na amostra.

3. Resultados e Discussão

A análise de fluorescência 3D com subsequente decomposição por PARAFAC, permitiu a localização de três componentes, nas quais todas apresentaram picos primários e secundários (estes em parênteses). A Figura 1 evidencia as componentes encontradas e a Figura 2, mostra os *scores* dos componentes para cada amostra analisada. Os *scores* não são concentrações reais, porém são considerados proporcionais às concentrações dos diferentes componentes (BRO, 1997).

A componente 1 apresentou $\lambda_{ex}/\lambda_{em} = 250, (355) / 450$ nm. Este par de picos já foi reconhecido em diversos trabalhos (CORY, MCKNIGHT, 2005; SANTÍN et al., 2009) como picos A (250/450) e C (350/450), sendo estes pertencentes a uma componente húmica terrestre. Cory e McKnight (2005) sugeriram que o pico A têm origem alóctone e refere-se a grupamentos quinona oxidadas. De acordo com Senesi et al. (1991), a intensidade da emissão do pico C, tem relação direta com aumento no número de núcleos aromáticos altamente substituídos e sistemas insaturados conjugados em amostras de solo. Através da Figura 2, é possível ver que este par de sinais aparece com intensidade relativamente semelhante para todas as amostras, aumentando em horizontes mais profundos, o que confirma que o processo de humificação ocorre evoluindo com a profundidade.

A componente 2, apresentou $\lambda_{ex}/\lambda_{em} = 220-240, (290-300) / 390-405$ nm. Singh et al. (2010), encontraram esta componente e atribuíram-na como material não-húmico, de características lábeis e resultantes de produ-

ção biológica em coluna de água. Stedmon e Bro (2003) atribuíram este componente como uma combinação entre o pico-N com o pico-T. Acredita-se que o pico-N representa o material lábil produzido em colunas d'água devido a fitoplanctons. Já o Pico T tem propriedades de fluorescência similares à estrutura do anel de indol do triptofano e assim a fluorescência deste aminoácido, também tem sido associada com a produção biológica em águas de superfície. Assumindo-se que a componente 2 evidencia compostos referentes à atividade microbiana, em análise da Figura 2, é possível que a atividade microbiana seja maior para o P4 do que a para o P5. Em geral, a componente 2 é mais intensa para os horizontes intermediários, seguido pelo horizonte superficial. Ambos os perfis, apresentaram uma queda de atividade para o horizonte mais profundo. A componente também sugere que os horizontes minerais (P4 60-90cm e P5 60-85cm) apresentaram a menor atividade microbiana, o que é esperado, visto que este horizonte tem pouca capacidade de acumular matéria orgânica e portanto, de acumular compostos oriundos da degradação microbiana.

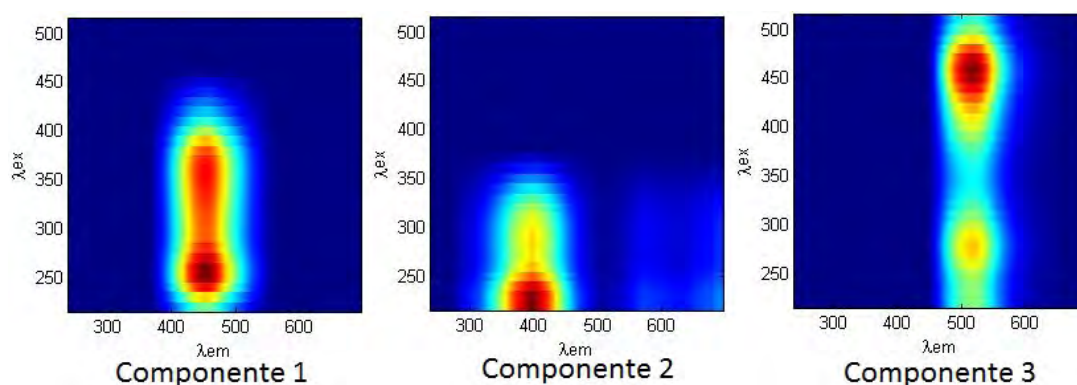


Figura 1. Componentes de fluorescência encontradas após aplicação do PARAFAC.

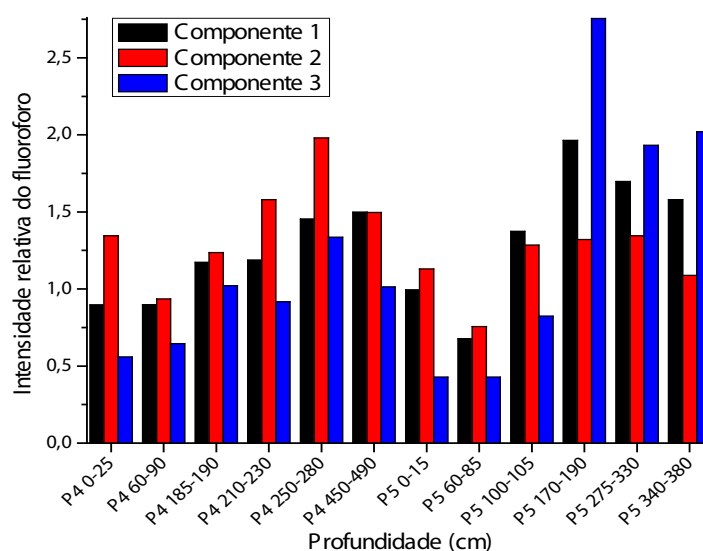


Figura 2. Scores para cada componente e profundidade.

A componente 3 foi encontrada em $\lambda_{ex}/\lambda_{em} = 460, (270) / 510$ nm. Matthews et al. (1996) indicaram que o pico com $\lambda_{ex}/\lambda_{em}$ em 455/510 nm seria ocasionado por ácidos húmicos terrestres derivados de lignina, nomeando-o como “pico L”. Existe grande consenso na literatura a respeito de fluoróforos que exibem comprimento de onda de emissão largo e mais longo, na qual essas características são associadas com matéria orgânica terrestre de elevada massa molar e alta quantidade de aromáticos. Cory e McKnight (2005) afirmaram que esta componente é, na verdade, originada pela fluorescência de grupamentos quinona reduzidos. A distribuição dos scores (Figura 2) para a componente 3, segue o mesmo padrão que para as componentes anteriores, em que a intensidade é menor para os dois horizontes superficiais e maior para as amostras em profundidade, variando entre estas amostras. Através desta componente, é possível averiguar que os grupos funcionais referentes a anéis condensados e quinonas reduzidas ocorrem em maior número nas amostras do perfil P5 do que no P4 e majoritariamente para as amostras profundas, evidenciando novamente que o processo de humificação ocorre em maior intensidade nos perfis profundos e ainda com uma maior frequência nos horizontes intermediários dos perfis espodossólicos, onde a atividade microbiana é também mais intensa. Esta componente também aponta que os horizontes superficiais e minerais de ambos os perfis, apresentam baixo grau de humificação.

4. Conclusões

A técnica empregada se mostrou rápida e eficaz para a caracterização da origem dos ácidos húmicos. Através da análise conjunta dos dados obtidos, é possível concluir que os perfis de Espodossolos Amazônicos apresentam uma alta taxa de degradação microbiana em horizontes de 1 a 4 metros de profundidade, onde a matéria orgânica se acumula após passar pelo perfil mineral característico de um Espodossolo. Devido a essa alta atividade, as componentes 1 e 3 mostraram, que os compostos mais recalcitrantes também se acumulam nestas profundidades. Os resultados também indicaram que existe maior acúmulo de quinonas oxidadas no perfil 4 e de quinonas reduzidas no perfil 5, por razões que necessitariam estudos mais precisos acerca das condições redox e microbiológicas daquele ambiente.

Agradecimentos

Ao IQSC-USP, à CAPES pela bolsa, à FAPESP pelo suporte ao projeto de pesquisa, à Embrapa Instrumentação por toda estrutura de suporte para o desenvolvimento da pesquisa e ao Laboratório PROTEE - Processus de Transferts et d'Echanges dans l'Environnement da Universidade de Toulon, pela concessão do software programmeef para aplicação do PARAFAC.

Referências

- BRO, R. PARAFAC. Tutorial and applications. *Chemom. Intell. Lab. Syst.* 38, 149-171, 1997.
- CORY R.M., MCKNIGHT D.M. Fluorescence spectroscopy reveals ubiquitous presence of oxidized and reduced quinones in dissolved organic matter. *Environmental Science and Technology* 39, 8142-8149, 2005.
- LUCIANI, X. MOUNIER, S. REDON, R. BOIS, A. A simple correction method of inner filter effects affecting FEEM and its application to the PARAFAC decomposition, *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems* 96 (2), 227-238, 2009.
- LUNDSTRÖM, U.S., VAN BREEMEN, N., BAIN, D., 2000. The podzolization process. A review. *Geoderma* 94 (2-4), 91-107.
- MATTHEWS, B.J.H., JONES, A.C., THEODOROU, N.K., TUDHOPE, A.W. Excitation-emission-matrix fluorescence spectroscopy applied to humic acid bands in coral reefs. *Marine Chemistry* 55, 317-332, 1996.
- MELFI, A.J.; PATEL-SORRENTINO, N.; LUCAS, Y.; EYROLLE, F. Fe, Al and Si species and organic matter leached off a ferrallitic and podzolic soil system from Central Amazonia. *Geoderma* 137 (2007) 444-454, 2007.
- MILORI, D.M.B.P., MARTIN-NETO, L., BAYER, C., MIELNICZUK, J., BAGNATO, V.S., Humification degree of soil humic acids determined by fluorescence spectroscopy. *Soil Science* 167, 739-749, 2002.
- MONTES, C. R.; LUCAS, Y.; PEREIRA, O. J. R.; ACHARD, R.; GRIMALDI, M.; MELFI, A. J. Deep plant-derived carbon storage in Amazonian podzols. *Biogeosciences* 8, p. 113-120, 2011.
- SANTÍN, C., YAMASHITA, Y., OTERO, X.L., ÁLVAREZ, M.Á., JAFFÉ, R. Characterizing humic substances from estuarine soils and sediments by excitation-emission matrix spectroscopy and parallel factor analysis. *Biogeochemistry* 96, 131-147, 2009.
- SENESE, N., MIANO, T.M., PROVENZANO, M.R., BRUNETTI, G. Characterization, differentiation and classification of humic substances by fluorescence spectroscopy. *Soil Science* 152, 259-271, 1991.
- SINGH, S., D'SA E. J., SWENSON, E. M. Chromophoric dissolved organic matter (CDOM) variability in Barataria Basin using excitation-emission matrix (EEM) fluorescence and parallel factor analysis (PARAFAC). *Science of the Total Environment* 408, 3211-3222, 2010.



AValiação DO DESTINO DE Fertilizante Nitrogenado Através DA Técnica DE ENRIQUECIMENTO ISOTÓPICO (^{15}N), EM PARCELAS DE EROSÃO

J. Bramorski¹, P.C.O. Trivelin², S. Crestana³

- (1) Escola de Engenharia de São Carlos (EESC/USP), Avenida Trabalhador São-Carlense, 400, 13566-590, São Carlos, SP, bramorski@gmail.com
(2) Centro de Energia Nuclear na Agricultura (CENA/USP), Avenida Centenário, 303, 13400-970, Piracicaba, SP, pcotrive@cena.usp.br
(3) EMBRAPA Instrumentação Agropecuária. Rua Quinze de Novembro, 1452, 13560-970. São Carlos, SP, crestana@cnpdia.embrapa.br

Resumo: A caracterização do destino do nitrogênio proveniente do fertilizante em um sistema agrícola é uma ferramenta essencial para a melhoria de práticas de manejo que visem à máxima utilização do nutriente pela cultura e o mínimo de perdas. Estudos que correlacionam o percentual de nitrogênio proveniente do fertilizante com as taxas de erosão do solo, bem como os fatores intervenientes nesse processo, são escassos. Neste sentido foram quantificadas as perdas por erosão hídrica de solo e nitrogênio proveniente do fertilizante, em condições distintas de preparo do solo em parcelas experimentais sob chuva simulada. O fertilizante nitrogenado utilizado foi marcado isotopicamente (^{15}N). Os resultados demonstraram que a ausência de preparo do solo (SSP) condicionou maior deslocamento de Nitrogênio Proveniente do Fertilizante (NPF), bem como as maiores perdas de solo por erosão ao longo das chuvas aplicadas. As maiores perdas de NPF pelos sedimentos erodidos foram verificadas em SPC e ocorreram em decorrência das chuvas de menor intensidade. A técnica isotópica de enriquecimento do fertilizante em ^{15}N possibilitou a análise da interferência do processo erosivo do solo na perda de NPF no sistema.

Palavras-chave: quantificação de nitrogênio proveniente do fertilizante, ^{15}N , chuva simulada, erosão hídrica.

CHARACTERIZATION OF NITROGEN FERTILIZER FATE THROUGH OF ISOTOPIC ENRICHMENT TECHNIQUE (^{15}N) IN EROSION PLOTS

Abstract: The characterization of the fate of nitrogen derived from fertilizer in a system is an essential tool for the improvement of management practices aimed at maximum nutrient use by the crop and minimum losses. Studies correlating the percentage of nitrogen derived from the fertilizer with the soil erosion rates, and the factors involved in this process are scarce. Then, were quantified soil loss and nitrogen from the fertilizer by water erosion under conditions of tillage of experimental plots under simulated rainfall. The nitrogen fertilizer was isotopically labeled (^{15}N). The results showed that the absence of tillage (SSP) conditioned largest displacement of nitrogen derived from fertilizer (NPF) and the highest soil losses by erosion along the rain applied. The highest losses of sediment eroded by the NPF were observed and occurred due to lower intensity rains. The isotopic enrichment technique of the fertilizer ^{15}N allowed the analysis of the interference of soil erosion in NPF losses in the system.

Keywords: quantification of nitrogen derived from fertilizer, ^{15}N , simulated rain, water erosion.

1. Introdução

Estudos com isótopos estáveis são cada vez mais comuns pela qualidade e confiabilidade dos resultados obtidos e por não apresentarem riscos ao homem e ao ambiente (FARONI et al., 2009). Técnicas com o uso de ^{15}N estão disponíveis para quantificar as perdas de nitrogênio e sua ciclagem no sistema (DELGADO et al., 2004).

A caracterização do destino do N do fertilizante em um sistema agrícola é uma ferramenta essencial para a melhoria de práticas de manejo que visem à máxima utilização do nutriente pela cultura e o mínimo de perdas (FENILLI et al., 2008). O uso de fertilizante enriquecido isotopicamente (^{15}N) é uma excelente ferramenta para este tipo de investigação (REICHARDT & BACCHI, 2004).

Muitos estudos que utilizam esta ferramenta concentram-se no percentual do nitrogênio proveniente do fertilizante absorvido pelas culturas e/ou suas perdas pela água de escoamento (MEAD et al., 2008; GIACOMINI et al., 2010; WOODWARD, 2012; VALLANO & SPARKS, 2013). Estudos que correlacionam o percentual de nitrogênio proveniente do fertilizante com as taxas de erosão do solo, bem como os fatores intervenientes nesse processo, são escassos.

Neste contexto, objetivou-se quantificar as perdas de solo e nitrogênio proveniente do fertilizante por erosão hídrica, através do uso de fertilizante enriquecido isotopicamente (^{15}N).

2. Materiais e Métodos

2.1. Descrição das parcelas experimentais

O trabalho foi desenvolvido em campo, na área experimental da EMBRAPA Pecuária Sudeste (Fazenda Canchim), coordenadas UTM 206219, 7569671, no município de São Carlos/SP. O solo no local do experimento é constituído de um Latossolo Vermelho Amarelo Álico. A área experimental foi delimitada com a implantação de parcelas com dimensões de 3,5 m de largura por 11 m de comprimento, paralelas em declive. Na extremidade inferior foi deixado um orifício ao qual foi acoplado um tubo de PVC que conduziu a enxurrada até uma caixa coletora com capacidade de 1 m³. Foram utilizados dois tratamentos, com três repetições: três parcelas com solo submetido ao preparo convencional (SPC) (aração e duas gradagens) e três parcelas mantidas com solo sem preparo (SSP). Mais detalhes sobre as parcelas experimentais podem ser encontrados em Bramorski (2007).

Foram simuladas chuvas com utilização de um simulador de braços rotativos (LOMBARDI NETO et al., 1979), que cobria duas parcelas simultaneamente. Foram simuladas três chuvas sucessivas, com intervalos de 24 horas entre elas, com as seguintes intensidades: 1a chuva com 30 mm/h, 2a chuva com 30 mm/h e 3a chuva com 70 mm/h.

2.2. Adição de ¹⁵N

Cada parcela recebeu uma dose equivalente de 50 kg ha⁻¹ de N na forma de sulfato de amônio ((NH₄)₂SO₄), com concentração isotópica de 5,09% em átomos de ¹⁵N. O fertilizante foi incorporado manualmente, a 3 cm de profundidade em uma linha de 3 metros, transversalmente na parcela.

2.3. Coleta e análise de amostras

¹⁵N no solo: foram coletadas amostras por meio de cilindros metálicos após o final do experimento, ou seja, após a aplicação das três simulações de chuvas. Foram coletadas 2 amostras na linha de aplicação do fertilizante, 2 amostras a partir de 3 metros da linha de aplicação e mais 2 amostras a partir de 6 metros da linha de aplicação.

¹⁵N no sedimento e na água: após cada evento de chuva simulada coletou-se o material escoado superficialmente (água + sedimento). A amostra foi filtrada e uma alíquota da solução resultante foi submetida a digestão Kjeldhal, descrito por BREMNER & MULVANEY (1982), para a determinação da concentração de N. O sedimento retido no filtro foi removido e seco em estufa a 60°C por 24 horas e então pulverizado e submetido a posterior determinação de N-total e de abundância de ¹⁵N.

A abundância de ¹⁵N foi determinada por espectrometria de massa (Hydra 20-20, acoplado a um analisador automático ANCA-GSL, da SerCon Co., Krefeld, UK).

2.4. Determinação do percentual de nitrogênio proveniente do fertilizante (%NPF)

O % NPF e a quantidade de nitrogênio proveniente do fertilizante (QNPF) para cada tipo de amostra (solo-sedimento e água) foram calculadas com base no IAEA, (1983).

Calculou-se o %NPF através da relação entre a porcentagem de átomos de ¹⁵N (% atm ¹⁵N exc. amostra) em excesso na amostra e a porcentagem de átomos de ¹⁵N (% atm ¹⁵N exc. fert) em excesso no fertilizante:

$$\%NPF = \frac{(\%^{15}N \text{ exc. amostra}) \times 100}{(\%^{15}N \text{ exc. fert.})}$$

A QNPF (kg N ha⁻¹) foi calculada pelo resultado de %NPF e a quantidade total de N na amostra (QNT, kg N ha⁻¹).

$$QNPF = \frac{(\%NPF) \times QNT}{100}$$

3. Resultados e Discussão

A tabela 1 mostra o % NPF retido na linha de aplicação do fertilizante após 24 mm de chuva acumulada. Os valores ficaram entre 37,99% e 12,97% em SSP e 33,01% e 2,15% em SPC.

Cabe ressaltar que, ausência de culturas no presente experimento condicionou esses altos valores de NPF no solo. BASANTA et al. (2003) encontraram cerca de apenas 10% NPF incorporado ao solo com plantio de cana-de-açúcar após 128 mm de chuva em 100 dias. VALLIS & KEATINGE (1994) encontraram entre 20 e 30% de NPF no solo. FENILLI et al. (2008) encontraram apenas 12,6% de NPF no solo, em cultivo de café.

Se observada a dinâmica de nitrogênio no solo e suas relações solo-sedimento (após o processo erosivo) o método de preparo condiciona situações distintas.

GUADAGNIN et al. (2005) verificaram que sistemas conservacionistas de manejo do solo mostraram-se mais eficazes do que o preparo convencional na redução das perdas de solo, água e N mineral, em solo sem cultivo.

Tabela 1. %NPF recuperado em cada parcela após 24 mm de chuva.

	SSP			SPC		
	P1	P3	P5	P2	P4	P6
Total	37,99	23,43	12,97	33,01	16,09	2,15

3.1. Perda de NPF pelo escoamento superficial

A Tabela 2 apresenta os totais de sedimentos erodidos ao final de cada chuva simulada, bem como a quantidade de nitrogênio proveniente do fertilizante (NPF).

Com relação à produção de sedimentos ao final de cada chuva, verificou-se que a maior intensidade ocasionou maiores perdas em todas as parcelas, independentemente do tratamento, com exceção da Parcela 2 (SPC). Porém, quando analisadas as quantidades de nitrogênio provenientes do fertilizante aplicado (NPF), constatou-se que as maiores taxas de NPF estão associadas às menores taxas de erosão do solo.

Bertol et al. (2003) afirmam que os incrementos nas taxas de perdas de nutrientes são geralmente inversamente proporcionais às perdas de solo. Alberts & Moldenhauer (1981) explicam que conforme a erosão decresce a proporção de partículas menores observadas no material erodido aumenta. Assim, os sedimentos tornam-se mais ricos em nutrientes.

Com relação aos tipos de preparo verificou-se que, apesar de as parcelas SSP apresentarem as maiores taxas totais de erosão ao final das 3 simulações de chuvas apresentaram também as menores taxas totais de NPF.

Tabela 2. Total de sedimentos erodidos (g) e quantidade de nitrogênio proveniente do fertilizante (NPF) ao final de cada chuva.

Parcelas	Intensidade da chuva (mm/h)	Total de sedimentos erodidos (g)	%NPF
P1	30	10,28	1,80
	30	11,70	2,95
	70	79,80	0,16
Total		101,78	4,91
P3	30	7,20	1,79
	30	9,60	0,76
	70	38,00	0,23
Total		54,80	2,78
P5	30	1,50	3,38
	30	2,40	1,87
	70	15,60	0,26
Total		19,50	5,51
P2	30	6,90	3,88
	30	7,36	3,43
	70	5,94	0,24
Total		20,20	7,55
P4	30	0,78	4,27
	30	1,35	2,68
	70	13,77	0,08
Total		15,90	7,02
P6	30	1,28	12,83
	30	6,90	0,31
	70	28,05	0,41
Total		36,23	13,55

3.2. Perdas de nitrogênio proveniente do fertilizante (NPF) pela água da enxurrada

A baixa pressão de gás (N_2) produzida no espectrômetro de massas na determinação de N-total e de abundância de ^{15}N de formas orgânicas e minerais existentes na água (nitrito + nitrito + amônio) revelou baixa concentração do elemento. Assim, na escala em que foi reproduzido o presente experimento, a água não foi considerada, individualmente, como um meio importante para a perda de NPF na forma dissolvida.

4. Conclusões

As parcelas SSP apresentaram as maiores perdas de solo por erosão ao longo das chuvas aplicadas, bem como as maiores perdas de NT. As maiores perdas de NPF pelos sedimentos erodidos foram verificadas em SPC. A quantidade de sedimentos erodidos e as perdas de NPF através destes sedimentos apresentaram relação inversa, ou seja, quanto menor a quantidade de sedimentos erodidos maior o percentual de NPF associado a estes.

A técnica isotópica de enriquecimento do fertilizante em ^{15}N possibilitou a análise da interferência do processo erosivo do solo na perda de NPF no sistema.

Agradecimentos

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico - CNPq, pela bolsa de doutorado do primeiro autor; à FAPESP pela concessão de Auxílio à Pesquisa; à EMBRAPA Pecuária Sudeste e EMBRAPA Instrumentação Agropecuária pelo suporte físico e infraestrutura disponibilizada; ao Instituto Agrônomo de Campinas - IAC pelo empréstimo do simulador de chuvas; ao Centro de Energia Nuclear na Agricultura (CENA/USP) pelas análises de rendimento de ^{15}N e pelo fertilizante marcado isotópicamente.

Referências

- BASANTA, M.V.; DOURADO-NETO, D.; REICHARDT, K.; BACCHI, O.O.S.; OLIVEIRA, J.C.M.; TRIVELIN, P.C.O.; TIMM, L.C.; TOMINAGA, T.T.; CORRECHEL, V.; CÁSSARO, F.A.M.; PIRES, L.F.; MACEDO, J.R. Management effects on nitrogen recovery in a sugarcane crop grown in Brazil. *Geoderma* 116: 235–248, 2003.
- BRAMORSKI, J. Avaliação da perda de solo e fertilizantes nitrogenados por erosão em áreas agrícolas: uma abordagem integrada e experimental dos fatores intervenientes no processo. (Tese de Doutorado). EESC USP. São Carlos, 2007. 219 p.
- BREMNER, J.M. & MULVANEY, C.S. Nitrogen total. In: PAGE, A.L.; MILLER, R.H. & KENEY, D.R., eds. *Methods of soil analysis. Chemical and microbiological properties*. 2.ed. Madison, America Society of Agronomy, 1982. v.2. p.595-624. (Agronomy, 9).
- DELGADO, J.A.; DILLON, M.A.; SPARKS, R.T. & FOLLETT, R.F. Tracing the fate of ^{15}N in a small-grain potato rotation to improve accountability of N budgets. *J. Soil Water Conserv.*, 59:271-276, 2004.
- FARONI, C. E; TRIVELIN, P.C.O.; FRANCO, H.C.J.; VITTI, A.C.; OTTO, R.; CANTARELLA, H. Estado nutricional da cultura de cana-de-açúcar (cana-planta) em experimentos com ^{15}N . *R. Bras. Ci. Solo*, 33:1919-1927, 2009.
- FENILLI, T.A.B.; REICHARDT, K.; FAVARIN, J.L.; BACCHI, O.; SILVA, A.L.; TIMM, L.C. Fertilizer ^{15}N balance in a coffee cropping system: a case study in Brazil. *R. Bras. Ci. Solo*, 32:1459-1469, 2008.
- GIACOMINI, S.J.; MACHET, J.M.; BOIZARD, H.; RECOUS, S. Dynamics and recovery of fertilizer ^{15}N in soil and winter wheat crop under minimum versus conventional tillage. *Soil & Tillage Research* 108:51–58, 2010.
- GUADAGNIN, J.C; BERTOL, I; CASSOL, P.C.; AMARAL, A.J. Soil, water and nitrogen losses through erosion under different tillage systems. *R. Bras. Ci. Solo*, 29:277-286, 2005.
- IAEA, 1983. A guide to the use of nitrogen 15 and radioisotopes in studies of plant nutrition: calculations and interpretation of data. A technical document issued by the International Atomic Agency, Vienna, IAEATEC-DOC-288. 63 pp.
- LOMBARDI NETO, F.; CASTRO, O.M.; SILBA, I. R.; BERTONI, J. Simulador de chuva e sua aplicação em pesquisas de erosão do solo. *O Agrônomo*, Campinas, SP, 31:81-98, 1979.
- MEAD, D.J.; CHANG, S.X.; PRESTON, C. M. Recovery of ^{15}N -urea 10 years after application to a Douglas-fir pole stand in coastal British Columbia. *Forest Ecology and Management* 256:694–701, 2008.
- REICHARDT, K.; BACCHI, O.O.S. Isotopes in soil and plant investigations. In: *Encyclopedia of soils and the environment*. Amsterdam: Elsevier, 2004. v.1, p.280-284.
- VALLANO, D.M.; SPARKS, J. P. Foliar ^{15}N is affected by foliar nitrogen uptake, soil nitrogen, and mycorrhizae along a nitrogen deposition gradient. *Oecologia* 172:47–58, 2013.
- VALLIS, I.; KEATING, B.A. 1994. Uptake and loss of fertilizer and soil nitrogen in sugarcane crops. *Proc. Aust. Soc. Sugar Cane Technol.*, 1994 Conf. Watson Ferguson, Jounsville, pp. 105–113.
- WOODWARD, D.W.; POTITO, A.P.; BEILMAN, D.W. Carbon and nitrogen stable isotope ratios in surface sediments from lakes of western Ireland: implications for inferring past lake productivity and nitrogen loading. *J Paleolimnol* 47:167–184, 2012.



UTILIZAÇÃO DE RUGOSÍMETRO A LASER E SIMULADOR DE CHUVAS PARA INVESTIGAR DOIS PREPAROS DIFERENTES DE SOLO SOB PROCESSOS EROSIVOS

J. Bramorski¹, I.C. De Maria², R.L.E. Silva³, S. Crestana⁴

- (1) Escola de Engenharia de São Carlos, EESC/USP, Av. Trabalhador São-Carlense, 400, 13566-590, São Carlos, SP, bramorski@gmail.com
(2) Instituto Agrônômico, IAC/SAA-SP, Av. Barão de Itapura, 1481, 13020-902, Campinas, SP, icdmaria@iac.sp.gov.br
(3) Universidade Federal de São Carlos, UFSCar, Rodovia Anhanguera, km 174, 13600-970. Araras, SP, renatolemos.silva@bol.com.br
(4) Embrapa Instrumentação Agropecuária, Rua Quinze de Novembro, 1452, 13560-970, São Carlos, SP, crestana@cnpdia.embrapa.br

Resumo: O presente estudo teve por objetivo a obtenção de medidas de rugosidade superficial do solo através do rugosímetro a laser sob diferentes intensidades de chuvas simuladas. O uso destes equipamentos resulta na obtenção mais rápida de dados em campo e mais precisas em relação aos rugosímetros de agulha. Os dados obtidos foram correlacionados com os processos de perda de solo e água durante a enxurrada em diferentes métodos de preparo do solo, em parcelas experimentais de erosão. Constatou-se que nas parcelas com preparo convencional, a rugosidade e a tortuosidade influenciaram mais os volumes de água escoados superficialmente do que a perda de solo. Constatou-se haver forte relação entre estas variáveis neste tipo de preparo. Os equipamentos utilizados permitiram a obtenção de grande quantidade de dados, evidenciando a importância de seu uso em investigações de campo na área de ciências do solo.

Palavras-chave: rugosímetro a laser, simulador de chuvas, parcelas de erosão, rugosidade do solo, perda de solo.

USE OF RUGOSIMETER LASER AND RAINFALL SIMULATOR IN THE INVESTIGATION OF RELATIONS BETWEEN SURFACE SOIL CONDITIONS AND SOIL EROSION

Abstract: The main purpose of this paper was to obtain measurements of the soil surface roughness by rugosimeter laser under different intensities of simulated rainfall. The use of this equipment results in faster and more accurate data collection in the field if compared to other methods. The data were correlated with the processes of soil loss and water during the flood in different tillage on experimental plots. It was found that in plots with conventional tillage, roughness and tortuosity influenced more volumes of water drained superficially than the soil loss. It found there is a strong relationship between these variables in this type of preparation. The equipments used allowed us to obtain large amount of data, highlighting the importance of its use in field investigations in soil science area.

Keywords: rugosimeter laser, rainfall simulator, erosion plots, soil roughness, soil losses.

1. Introdução

A rugosidade presente na superfície do solo pode retardar a enxurrada pelo armazenamento temporário de água nas microdepressões do solo, diminuir a velocidade e o volume da mesma e ainda aumentar a retenção de sedimentos e, consequentemente minimizar as perdas de solo por erosão (ALLMARAS et al., 1966; ALVAREZ-MOZOS, 2011).

A maioria dos estudos que analisam a rugosidade dos solos e suas relações com os processos erosivos utilizam o rugosímetro de agulhas que, em geral, se baseia no registro fotográfico de um conjunto de 20 agulhas que, assentadas sobre o solo, representam, na extremidade superior, o microrelevo do terreno (LIÑARES & CASTRO, 1998).

Em comparação com o rugosímetro a laser, representa um método menos oneroso, porém menos preciso. Além disso, a obtenção de dados de rugosidade ocorre numa escala muito pequena em relação ao “laser” e, ainda, as agulhas causam a destruição da rugosidade durante a operação de leitura, dificultando medições sucessivas em um mesmo ponto.

Alguns trabalhos relacionados a perdas de solo e água vêm utilizando aparelhos que simulam chuvas, (PANACHUKI et al., 2010; TARTARI et al., 2012;) como uma maneira de controlar e apressar a obtenção de dados importantes a respeito de práticas de manejo e conservação do solo. Com o uso de simuladores de chuva ,

vários eventos de chuva de diferentes intensidades e energia cinética podem ser produzidos e reproduzidos a qualquer tempo, tornando o trabalho mais prático

Neste contexto, o objetivo deste estudo foi a obtenção de medidas de rugosidade superficial do solo através do rugosímetro a laser, sob diferentes intensidades de chuvas simuladas e suas relações com os processos de perda de solo e água durante a enxurrada em diferentes métodos de preparo do solo.

2. Materiais e Métodos

2.1 Localização do experimento

O trabalho foi desenvolvido em campo, na área experimental da EMBRAPA Pecuária Sudeste (Fazenda Canchim), coordenadas UTM 206219,7569671, no município de São Carlos/SP. O solo no local do experimento é constituído de um Latossolo Vermelho Amarelo Álico, A moderado, textura média e declividade de 3%, cuja utilização ao longo dos anos consistiu basicamente em experimentos de plantio de aveia com semeadura direta.

2.2. Delineamento experimental

A área experimental foi delineada com a implantação de parcelas com dimensões de 3,5 m de largura por 11,00 m de comprimento, paralelas ao declive. Cada parcela foi delimitada nas extremidades por placas de compensado naval de 0,20 m de largura, cravadas 0,10 m no solo. Na extremidade inferior foi deixado um orifício ao qual foi acoplado um tubo de PVC que conduziu a enxurrada até uma caixa coletora com capacidade de 1,0 m³. Foram utilizados dois tratamentos, com três repetições: três parcelas com solo submetido ao preparo convencional (aração+duas gradagens) e três parcelas mantidas com solo sem preparo.

2.3. Aparelho simulador de chuvas

Foram aplicadas chuvas simuladas com utilização de um simulador de chuvas de braços rotativos (LOMBARDI NETO et al., 1979), o qual cobria duas parcelas simultaneamente (Figura 1a). Tal aparelho possui 30 bicos, distribuídos de forma helicoidal em 10 braços, com comprimento de 7,5 m cada um, formando uma espiral concêntrica. Durante a condução do experimento, o simulador operou com 15 bicos abertos para produzir chuvas com intensidade planejada de 30 mm h⁻¹ e 30 bicos abertos para chuvas com intensidade de 70 mm h⁻¹. Foram realizadas três aplicações sucessivas de chuvas simuladas, com intervalos de 24 horas entre elas, com as seguintes intensidades: 1a chuva com 30 mm/h, 2a chuva com 30 mm/h e 3a chuva com 70 mm/h. As chuvas de 30 mm/h tiveram tempo de duração de 12 minutos e as chuvas de 70 mm/h, 6 minutos.

2.4. Rugosímetro a laser

Para efetuar a leitura da superfície do solo foi utilizado um rugosímetro a laser (Figura 1 b) acoplado a um computador portátil para registro automático das leituras (DE MARIA et al., 2003). Este equipamento cobre uma área de 1m² e determina a variação de alturas de dados pontuais espaçados a cada 1 cm, resultando em 10.000 pontos de leitura.

A rugosidade do solo foi avaliada imediatamente após o preparo do solo, inclusive nas parcelas sem preparo e, após cada evento de chuva simulada. Todas as parcelas foram mantidas sem cobertura por plantas, palha ou resíduos.

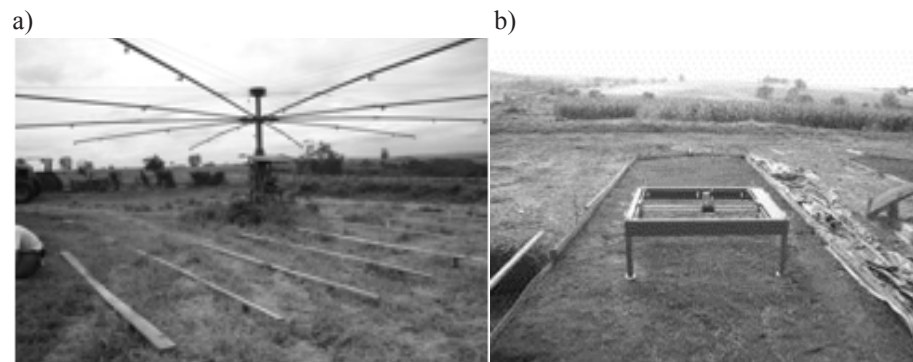


Figura 1. (a) Aparelho simulador de chuvas de braços rotativos e (b) rugosímetro a laser instalado em uma das parcelas experimentais.

O índice de rugosidade (RR) superficial do solo foi calculado pelo método proposto por ALLMARAS et al., (1966), modificado por CURRENCE & LOVELY (1970). Com os mesmos dados das leituras calculou-se o índice de tortuosidade (T), conforme proposto por BOINFFIN (1984).

2.5. Determinação das perdas de água e solo

Para a determinação do volume de água escoada superficialmente e da perda de solo, foram coletadas as enxurradas em cada parcela, após cada evento de chuva simulada. Em laboratório, procedeu-se a determinação do volume de água e posteriormente, da concentração de sedimentos (g/L), através do método de evaporação.

3. Resultados e Discussão

3.1. Efeito da chuva sobre a rugosidade e tortuosidade do solo

A intensidade das chuvas simuladas influenciou os valores de rugosidade superficial com tendência de diminuição dos valores em solo sem preparo, conforme também observado por Bertol et al., (2006). Nas parcelas com preparo constatou-se um pequeno aumento de RR ao final da chuva de maior intensidade, em relação à chuva anterior.

Pode-se inferir que chuvas de maior intensidade sobre solo mobilizado pelo preparo e sem cobertura, ocasionam o sulcamento da superfície, traduzidas em aumento da rugosidade.

Considerando o baixo volume de chuvas aplicadas no presente experimento, acredita-se que a tendência ao decaimento dos valores de rugosidade se confirmaria ao longo de demais chuvas sucessivas, como constatado por Eltz & Norton (1997) e Bertol et al., (2006) que utilizaram volumes de chuva até 5 vezes superior.

A tortuosidade (T) do solo diminuiu em função da intensidade das chuvas, concordando com os resultados obtidos por Vidal Vasquez (2002) e Bertol et al., (2006). Os valores de T foram reduzidos em decorrência da primeira chuva nos dois tratamentos. Os valores de RR e T são apresentados na Tabela 1.

Tabela 1. Valores médios de RR, T, perda de solo e perda de água ao longo dos eventos de chuva simulada (intensidade 30 mm/h, 30 mm/h e 70 mm/h).

Chuva	RR	T	Perda de Solo (g/L)	Perda de Água (L)
SSP				
1	4,61	54,19	2,27	0,90
2	4,76	41,33	1,10	1,07
3	4,48	39,79	1,79	10,33
SPC				
1	11,80	99,73	2,67	0,40
2	11,19	64,52	1,97	4,40
3	11,34	77,17	4,44	5,59

Fonte: Bramorski, (2007) e Bramorski et al., (2012).

A Figura 2 apresenta o microrrelevo do solo antes das chuvas simuladas e após a última chuva, nos dois tipos de preparo.

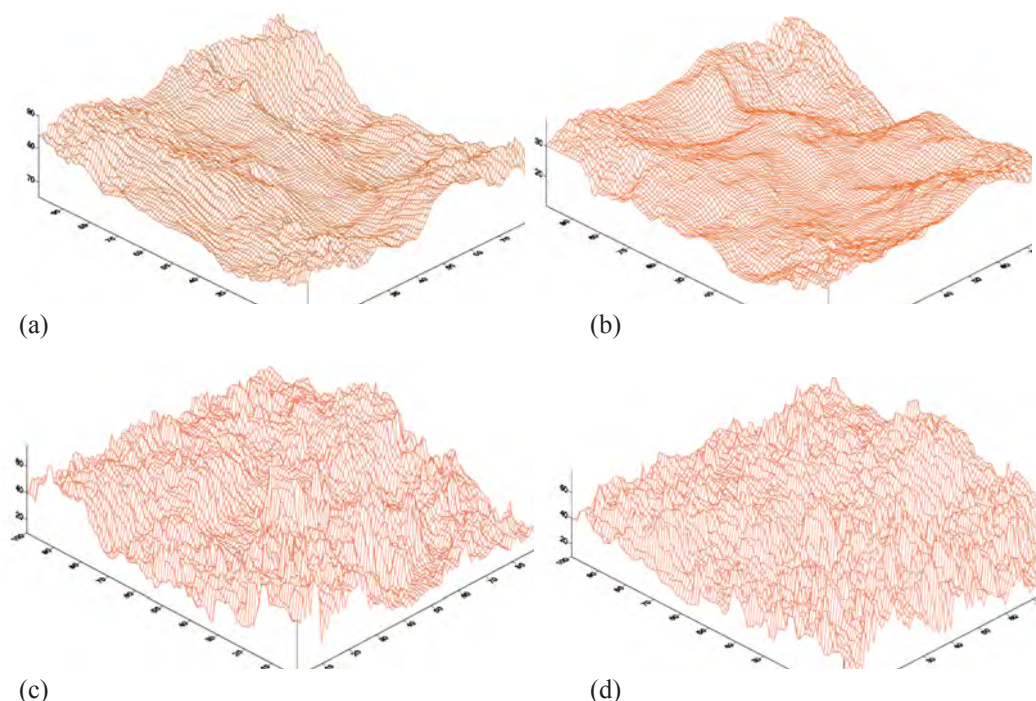


Figura 2. (a) Microrrelevo do solo sem preparo com 0 mm de precipitação e (b) após as 3 chuvas simuladas (acumulado de 24 mm); (c) solo com preparo convencional com 0 mm de precipitação e (d) após as 3 chuvas simuladas (acumulado de 24 mm).

3.2. Relações entre rugosidade, tortuosidade, enxurrada e perda de solo por erosão

Em solo sem preparo constatou-se que com o aumento da rugosidade do solo após a primeira chuva, houve diminuição na perda de solo. Após a última chuva a rugosidade do solo diminuiu constatando-se assim um aumento na quantidade de solo erodida.

Em solo com preparo convencional, com a diminuição inicial da rugosidade constatou-se diminuição na produção de sedimentos.

Com relação aos volumes de água escoada superficialmente em solo sem preparo o aumento do volume escoado foi mais pronunciado ao final da última chuva, quando houve diminuição da rugosidade (RR). Já em solo com preparo convencional, o volume de água escoado foi menor nesta situação, quando houve um pequeno aumento da rugosidade. Isto é explicado pela ação combinada da baixa rugosidade do solo sem preparo, mais consolidado, resultando em baixa retenção e infiltração de água, refletindo em maior volume escoado superficialmente. O mesmo padrão foi encontrado por Castro et al., (2006).

4. Conclusões

Em preparo convencional, a rugosidade e a tortuosidade influenciaram mais os volumes de água escoados superficialmente do que a perda de solo. Constatou-se haver forte relação entre estas variáveis neste tipo de preparo. Possivelmente, em solo sem preparo existem outras variáveis, não analisadas neste estudo, que juntamente com o RR e T influenciam mais fortemente as perdas de água e solo.

A utilização do equipamento simulador de chuvas e o rugosímetro a laser possibilitaram a aquisição de dados de campo de forma precisa, rápida e eficaz, evidenciando a importância destes equipamentos em estudos de ciências do solo. A possibilidade de aquisição de diversas medidas em um mesmo local, em função de não consistir em um método destrutivo, como o rugosímetro de agulhas, aumenta a confiabilidade dos dados.

Agradecimentos

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico – CNPq, pela bolsa de doutorado do primeiro autor; à FAPESP pela concessão de Auxílio à Pesquisa; à EMBRAPA Pecuária Sudeste e EMBRAPA Instrumentação Agropecuária pelo suporte físico e infra-estrutura disponibilizada; ao Instituto Agrônomo de Campinas - IAC pelo empréstimo do simulador de chuvas e do rugosímetro a laser.

Referências

- ALLMARAS, R.R.; BURWELL, W.E. LARSON, AND R.F. HOLT. Total porosity and random roughness of the interrow zone as influenced by tillage. USDA Conserv. Res. Rep. 7:1–14, 1966.
- ALVAREZ-MOZOS, J.; MIGUEL ANGEL CAMPO, M. A.; GIMENEZ, R.; CASALI, J.; LEIBAR, U. Implications of scale, slope, tillage operation and direction in the estimation of surface depression storage. Soil and Tillage Research 111: 142–153, 2011.
- BRAMORSKI, J. Avaliação da perda de solo e fertilizantes nitrogenados por erosão em áreas agrícolas: uma abordagem integrada e experimental dos fatores intervenientes no processo. (Tese de Doutorado). EESC USP. São Carlos, 2007. 219 p.
- BRAMORSKI, J.; DE MARIA, I. C.; LEMOS E SILVA, R.; CRESTANA, S. Relations between soil surface roughness, tortuosity, tillage treatments, rainfall intensity and soil and water losses from a red yellow latosol. R. Bras. Ci. Solo, 36:1291-1297, 2012.
- BERTOL, I.; AMARAL, A.J.; VIDAL VÁZQUEZ, E.; PAZ GONZÁLEZ, A.; BARBOSA, F.T. Relações da rugosidade superficial do solo com o volume de chuva e com a estabilidade de agregados em água. R. Bras. Ci. Solo, v.30, p.543-553, 2006.
- BOIFFIN, J. 1984. Structural degradation of the soil surface by the action of rainfall. (In French.) Ph.D. diss. Inst. Natl. d'Agronomie Paris- Grignon, Paris, France.
- CASTRO, L.G.; COGO, N.P.; VOLK, L.B.S. Alterações na rugosidade superficial do solo pelo preparo e pela chuva e sua relação com a erosão hídrica. R. Bras. Ci. Solo, v.30, p.339-352, 2006.
- CURRENCE, H.D., AND W.G. LOVELY. The analysis of soil surface roughness. Trans. ASAE 13:710–714, 1970.
- DE MARIA, I.C.; STORINO, M.; CASTRO, Orlando Melo de. Equipamento com sensor a laser para medida da rugosidade da superfície do solo. In: XXIX Congresso Brasileiro de Ciência do Solo, 2003, Ribeirão Preto. Solo: Alicerce dos Sistemas de Produção. Botucatu: UNESP. v. 1. 2003, p. 1-4.
- ELTZ, F.L.F.; NORTON, L.D. Surface roughness changes as affected by rainfall erosivity, tillage and canopy cover. Soil Science Society of America Journal, v.61, p.1746-1755, 1997.
- LIÑARES, L. M. & CASTRO, T. M. M. Medida de la rugosidad del suelo en terrenos de cultivo. En: ORTIZ, G. A.; FRANCH, S. F. Eds. V Reunión Nacional de Geomorfología. Barcelona, p. 731-734, 1998.
- LOMBARDI NETO, F.; CASTRO, O.M.; SILBA, I. R.; BERTONI, J. Simulador de chuva e sua aplicação em pesquisas de erosão do solo. O Agrônomo, Campinas, SP, 31:81-98, 1979.
- PANACHUKI, E. et al. Perdas de solo e de água e infiltração de água em latossolo vermelho sob sistemas de manejo. Revista Brasileira de Ciência do Solo. v.35, n.5, 2011.
- TARTARI, D. T. et al. Perda de solo e água por erosão hídrica em Argissolo sob diferentes densidades de cobertura vegetal. Revista Brasileira de Agroecologia. v.7, n.3, 2012.
- VIDAL VÁZQUEZ, E. Influencia de la precipitación y el laboreo en la rugosidad del suelo y la retención de agua en microdepressiones. Tesis Doctorado. Facultad de Ciencias, Universidade de Coruña. A Coruña, 2002, 430p.



PROTÓTIPO DE WILTMETER R2: PARA A LEITURA DA PRESSÃO DE TURGESCÊNCIA CELULAR DE FOLHAS NO CAMPO

R. V. Aroca¹, A. G. Calbo²

(1) Departamento de Engenharia Mecânica, Universidade Federal de São Carlos, UFSCar, Rodovia Washington Luís, SP 310, km 235, 13565-905, São Carlos, SP, aroca@ufscar.br

(2) Embrapa Instrumentação, Rua Quinze de Novembro 1452, 13560-970, São Carlos, SP, adonai.calbo@embrapa.br

Resumo: O Wiltmeter é um dispositivo portátil que permite medições de pressão de turgescência das células de folhas em campo com simplicidade. É um instrumento adequado para aplicações em fisiologia da produção, incluindo: a quantificação da hidratação de vegetais de folhas e como método complementar para avaliar a eficiência de manejo da irrigação. No manejo de irrigação, o instrumento possibilita fazer inferências sobre a ocorrência de deficiência hídrica de plantas de forma direta, em qualquer local e em poucos minutos. O Wiltmeter R2 é composto por uma pinça foliar preparada em impressora 3D, cuja característica técnica mais importante é definida na placa de aplanção, cujos orifícios concêntricos possibilitam a passagem de ar. Estes orifícios foram usados em substituição às ranhuras presentes na versão anterior do Wiltmeter, para propiciar simplicidade, eficiência e durabilidade ao instrumento. A pressão de turgescência celular foliar é exibida em um display, por um sistema eletrônico que também possibilita transmissão dos dados com tecnologia Bluetooth. Assim, um telefone celular, por exemplo, pode coletar dados georeferenciados de forma automática. A correlação 0,92 entre as leituras de pressão de turgescência das células folha obtidas entre os dois modelos Wiltmeter confirmam a adequação do novo Wiltmeter R2.

Palavras-chave: fisiologia vegetal, folha, instrumento, método, pressão de turgescência, Wiltmeter.

PROTOTYPE WILTMETER R2: FOR LEAF CELL TURGOR PRESSURE READING IN THE FIELD

Abstract: The Wiltmeter is a portable device that enables measurements of leaf cell turgor pressure in the field with simplicity. It is an appropriate instrument for applications in crop physiology including: the quantification of the hydration of leafy vegetables and as supplementary method to gauge the irrigation scheduling efficiency. In irrigation management, the instrument enables inferences about the occurrence of water stress of plants directly, anywhere and in a few minutes. The Wiltmeter R2 is composed of a leaf clamp prepared in a 3D printer, whose most important technical feature is set in the applanation plate, which have concentric orifices intended to allow the passage of air. These orifices were used to replace grooves in the previous Wiltmeter model, for simplicity efficiency and instrument durability. The leaf cell turgor pressure is displayed by an electronic system that also enables data transmission with Bluetooth technology. Thus, a cell phone, for example, can collect georeferenced data automatically. A correlation 0.92 between leaf cell turgor pressure readings obtained between the two Wiltmeter models confirm the suitability of the new R2 Wiltmeter.

Keywords: leaf, plant physiology, instrument, method, turgor pressure, Wiltmeter.

1. Introdução

As folhas são órgãos laminares com espessura variável, que na maioria das plantas mesófitas apresentam espessura da ordem 0,12 mm. Nessas folhas, o crescimento, a exuberância e a disposição espacial são governadas pela pressão de turgescência celular. Do estado da água na planta, a pressão de turgescência celular é um dos componentes mais relevantes (BOYER, 1985; SCHOLANDER et al, 1964).

A medição da turgescência celular de folhas com instrumentos portáteis no campo passou a ser uma tarefa facilmente quantitativa após o desenvolvimento do Wiltmeter (CALBO e PESSOA, 2009). Os valores dessas medições rápidas foram posteriormente aferidos contra o método da sonda de pressão celular (HÜSKEN et al, 1978) em folhas de alface, couve e chicória (CALBO et al, 2010).

Embora o Wiltmeter esteja em fase de desenvolvimento industrial, nota-se que ainda há necessidade de protótipos para pesquisas em fisiologia da produção e também para contribuir para a agregação de funcionalidades e aperfeiçoamentos buscando formas que facilitem seu desenvolvimento e construção, que melhorem seu desempenho e portabilidade e que facilitem a aquisição dos dados durante os trabalhos de campo. Uma das limitações

do Wiltmeter utilizado por Calbo et al (2010), para o desenvolvimento de instrumentos, é a sua placa de aplanção cujas ranhuras além de demandar tecnologia de aplicação ainda são susceptíveis a desgaste. Outras limitações importantes observadas envolvem a necessidade de leitura digitalizada, maior facilidade de manuseio no campo, rapidez e a disponibilidade de método tecnológico e simples de aquisição cumulativa dos resultados obtidos.

Para superar as dificuldades mencionadas desenvolveu-se o Wiltmeter R2 para operação portátil de campo mais simples, mediante melhorias na aplicação da técnica de aplanção, que é o fundamento de funcionamento do Wiltmeter, e também pela a agregação sistemas eletrônicos de estimativa da pressão de turgescência celular e de gravação das leituras obtidas com auxílio da tecnologia Bluetooth em conjunto com um Tablet ou telefone celular. As leituras do novo Wiltmeter R2 foram comparadas com aquelas obtidas por um Wiltmeter convencional já validado.

2. Materiais e Métodos

A pinça foliar para a leitura do Wiltmeter (Fig. 1) foi preparada por impressão 3D usando filamento plástico de ABS transparente de 2,9mm de diâmetro, em uma impressora Sethi3D AiP 3 com ajuste de resolução de 0,3 mm por camada, 8 paredes verticais sólidas, 8 paredes horizontais sólidas e 20% de preenchimento de material. A impressão foi realizada com mesa aquecida a 110 graus Celcius e extrusora de plástico a 235 graus Celcius. A figura 1 mostra o desenho do modelo feito em software de modelagem 3D, e uma foto do objeto pronto para uso.



Figura 1. Pinça foliar e base do Wiltmeter R2. Esquerda: modelo 3D do dispositivo; Direita: foto do sistema impresso e montado.

Na figura 2 a pinça foliar é ilustrada em corte, compreendendo a vista parcial da base, anel de fixação da membrana flexível, e placa de aplanção, que apoia a folha sob análise, que por sua vez fica sobre a membrana, enquanto o operador aperta progressivamente a seringa de água até que a membrana comprima a folha a ponto de gerar a leitura automática da pressão de turgescência celular, que é adquirida quando a restrição a um fluxo de ar entre a folha e a placa de aplanção torna-se igual à restrição de referência o que é indicado pela geração de um valor especificado da pressão. Na caixa do sistema eletrônico de leitura são acomodados um compressor de ar, uma restrição de ajuste de fluxo de ar ($\sim 4\text{ml min}^{-1}$ a 12kPa), e dois transdutores de pressão, um de 10 kPa para ar (MPX5010) e outro de 700 kPa para água (MPX5700) alimentados por uma fonte de 5V. O compressor de ar utilizado é alimentado por uma bateria de 1,5V, e gera uma pressão de 12kPa a 14kPa.

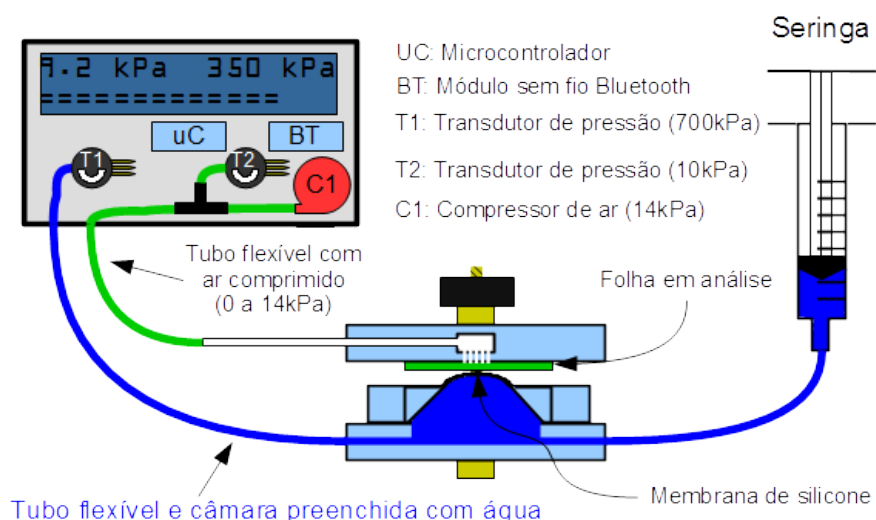


Figura 2. Ilustração geral do sistema e para a aplicação da técnica de aplanção para medir pressão de turgescência celular de folhas. No Wiltmeter R2 a folha é progressivamente comprimida contra a placa de aplanção até que a pressão dissipada pela passagem de ar através dos orifícios (13), igual à pressão dissipada em uma restrição de referência.

Antes da primeira leitura, e uma vez a cada duas horas, o operador deve tampar os orifícios sob a placa de aplanção, ligar o compressor e verificar se a pressão lida no display (mostrador) de LCD, referente ao transdutor de pressão T2 atinge valores entre 12 kPa e 14 kPa. Caso a pressão seja menor a bateria deve ser substituída.

Para realizar a medida, o operador prende a folha na pinça entre a membrana de silicone de pressurização e os orifícios, sem apertar, usando a manipula de fixação. O compressor é ligado e o ar inicialmente escapa sob a folha, através de 13 orifícios concêntricos de dissipação de pressão com 0,4 mm de diâmetro, da placa de aplanção. Dessa forma a leitura inicial da pressão do ar no transdutor de pressão T2 é zero. A seguir a folha é progressiva e lentamente comprimida pela membrana, mediante aperto na seringa com água. Com o aumento da pressão a folha é progressivamente moldada contra a placa de aplanção e vai fechando os orifícios de dissipação de pressão, o que causa progressivo aumento da pressão de ar, que ao atingir valor de 6kPa causa a fixação da leitura estimada da pressão de turgescência celular da folha (kPa) no display (mostrador). É importante notar que a seringa utilizada deve ser nova, para permitir a imposição mais suave e controlada de pressão por parte do operador.

O sistema também transmite as leituras via Bluetooth para dispositivos como computadores, tablets e telefones celulares. Dessa forma, é possível usar um *smartphone* para coletar e armazenar os dados automaticamente, associar as medidas à posição geográfica, data e hora. Os dados são enviados em formato texto separado por vírgula utilizando uma porta serial Bluetooth Virtual na velocidade de 9600 bits por segundo, de forma que qualquer software pode coletar os dados através de comunicação serial Bluetooth.

O protótipo de Wiltmeter R2 foi comparado com o protótipo de Wiltmeter descrito por Calbo et al (2010) para a realização de medições de pressão de turgescência celular de folhas de couve submetida à progressiva perda de água por transpiração sobre uma bancada a temperatura de 22 ± 3 °C e sob umidade relativa de $70 \pm 5\%$. Para o uso de regressão cada par de pontos correspondeu as leituras tomadas sob a mesma área da folha delimitada por um círculo em um estado de hidratação instantâneo tomado em um intervalo de tempo menor que 3 minutos.

3. Resultados e Discussão

O nome Wiltmeter R2 se deve ao fato de que o contato da folha com a placa de aplanção causa uma segunda restrição ao fluxo de ar em adição à restrição referencial. No Wiltmeter R2 o fluxímetro foi substituído por um transdutor de pressão eletrônico, que é um sensor robusto e mais simples. Nesse modelo a leitura da pressão de turgescência celular foi realizada quando a pressão aumenta de zero para 6 kPa, o que significa que um fluxo total de ar de cerca de 2 ml min^{-1} atravessa entre os orifícios de dissipação de pressão da placa de aplanção e a folha no momento da leitura. Essa é a condição de leitura utilizada para simular a restrição efetiva entre a folha e a placa de aplanção de um Wiltmeter convencional (CALBO et al, 2010) no momento da leitura.

A curva de aumento de pressão de ar em um Wiltmeter R2 não é do tipo aproximação assintótico o que possibilita leituras mais rápidas que no Wiltmeter convencional, apesar de também possuir tempo de resposta governado pelo volume morto, ou volume gasoso total entre os orifícios da placa de aplanção na pinça foliar e o transdutor de pressão.

Quanto à pressão de turgescência celular, os dois protótipos de Wiltmeter apresentam eficiência similar conforme atesta a regressão linear com inclinação 0,92 nas folhas de couve. Complementarmente, deve-se também considerar que a leitura do Wiltmeter R2 é substancialmente fácil. Adicionalmente, a placa de aplanção do Wiltmeter R2 é menos propensa ao desgaste, visto que faz uso de 13 orifícios concêntricos em substituição ao ranhuramento, que tem apresentado desgaste durante o seu uso intenso. No Wiltmeter R2 os componentes mais volumosos e pesados são transportados com fixação em um cinto ou alça a tiracolo. Essa separação da pinça com a qual se prende a folha facilita medições repetitivas, que são demandadas em pesquisa.

A regressão linear entre as leituras com o Wiltmeter convencional e do Wiltmeter R2 (Fig. 3), apresentou coeficiente de correlação (R^2) superior a 0,9, indicando que o Wiltmeter R2 tem performance similar ao anterior. A mesma figura também apresenta uma foto de um uso típico do aparelho, onde um operador fixa o sistema de cinto, enquanto dois tubos flexíveis conduzem o fluxo de ar e o sinal de pressão durante as leituras. Caso exista algum dispositivo móvel de coleta de dados, tal como um telefone celular, conectado ao sistema, então cada medida feita é automaticamente transmitida via Bluetooth para tal dispositivo.

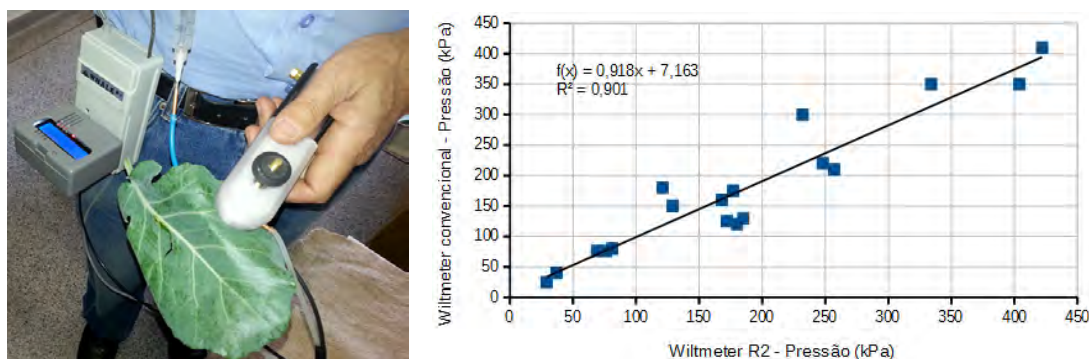


Figura 3. Regressão linear entre as leituras de pressão de turgescência foliar (kPa) obtida no Wiltmeter R2 e no Wiltmeter convencional, para folhas de couve durante a desidratação ao ar a 22 ± 3 °C. Direita: Ilustração da forma de uso do Wiltmeter R2, com o sistema eletrônico fixado na cintura do operador.

4. Conclusões

O Wiltmeter R2 é um protótipo aprimorado para medir a pressão de turgescência celular das folhas de forma rápida e prática. Com o seu desenvolvimento demonstra-se a viabilidade da construção de instrumentos através de técnicas de prototipagem auxiliada por impressora 3D.

Mecanicamente, os orifícios de dissipação de pressão na placa de aplanção do Wiltmeter R2 são menos sujeitos ao desgaste e mais viáveis de prototipagem 3D que as ranhuras de modelos anteriores. Adicionalmente, a separação entre a pinça foliar e os sistemas eletrônicos, alocados em caixa à tiracolo, tornam a execução das medições repetitivas de campo menos cansativas.

O sistema eletrônico do Wiltmeter R2 determina automaticamente o momento da medida da pressão de turgescência celular, que é exibida em um display de LCD e pode também ser transmitida por Bluetooth. A declividade de 0,92 em relação ao Wiltmeter indica que as alterações instrumentais introduzidas no Wiltmeter R2 não comprometem as medições de pressão de turgescência celular das folhas.

Referências

- BOYER, J.S. Water transport. *Annual Review of Plant Physiol.* v.36, p.473–516, 1985.
- CALBO, A.G.; FERREIRA, M.D.; PESSOA, J.D.C. A leaf lamina compression method for estimating turgor pressure. *HortScience.* v. 45, n. 3 p.418-423, 2010.
- CALBO, A.G.; PESSOA, J.D.C. Applanation system for evaluation of cell pressure dependent firmness on leaves and soft organs flat face segments. WO Patent 009850, 2009.
- HÜSKEN, D.; STEUDLE, E.; ZIMMERMANN, V. Pressure probe technique for measuring water relations in higher plants. *Plant Physiol.* v.61, p.158–163, 1978.
- SCHOLANDER, P.F.; HAMMEL, H.T.; HEMINGSEN, E.A.; BRADSTREET, E.D. Hydrostatic pressure and osmotic potential in leaves of mangroves and some other plants. *Proceedings of the national academy of sciences*, v.52, p.119–125, 1964.
- ZIMMERMANN, D.; REUSS, R.; WESTHOFF, M.; GEßNER, P.; BAUER, W.; BAMBER, E.; BENTRUP, F.W.; ZIMMERMANN, U. A novel, noninvasive, online-monitoring, versatile and easy plant-based probe for measuring leaf water status. *Journal of Experimental Botany*, v.59, p.3157–3167, 2008.



DESENVOLVIMENTO DE BIOSENSOR BASEADO EM MICROCANTILEVER PARA DETECÇÃO DE ETANOLA.

Margarido^{1,2}, F.M. Araujo-Moreira¹, L.A. Colnago², P.S.P. Herrmann³

(1) Universidade Federal de São Carlos, UFSCar, 13565-905, São Carlos, SP,
alexandre_margarido@yahoo.com.br, faraujo@df.ufscar.br

(2) Embrapa Instrumentação, Rua XV de Novembro, 1452, 13560-970, São Carlos SP, luiz.colnago@embrapa.br

(3) Embrapa LABEX Europa, Forschungszentrum Jülich, IBG-2 Plant Sciences, Jülich, Alemenha,
p.herrmann@fz-juelich.de

Resumo: No presente trabalho é apresentado o desenvolvimento de biossensores de microcantilever funcionalizado com a enzima álcool desidrogenase para detecção de moléculas de etanol. Para o experimento três diferentes tipos de biolinkers foram utilizados para revestir a superfície do microcantilever e monitorar a atividade da enzima com a microscopia de força atômica (AFM), no modo dinâmico. Observou-se diferentes respostas, a técnica de funcionalização utilizando glutaraldeído apresentou um ganho muito significativo na detecção seletiva do substrato e facilidade de preparo, enquanto que com a utilização de tióis, constatou-se uma funcionalização mais uniforme porém com menor sensibilidade, alto custo e tempo de preparo.

Palavras-chave: microcantilever, biossensor, AFM, álcool desidrogenase, etanol.

DEVELOPMENT BASED ON MICROCANTILVER BIOSENSOR FOR DETECTION OF ETHANOL

Abstract: Development of functionalized microcantilever biosensors for ethanol molecules detection was performed using alcohol dehydrogenase enzyme. In this study, three different biolinkers were used to modify the microcantilever and monitor enzyme activity with Atomic Microscopy Force (AFM) in dynamic mode. Different responses was observed, the functionalization technique using glutaraldehyde showed a very significant gain in the selective detection of the substrate and ease of preparation, while using the thiol, there was a more uniform functionalisation but with lower sensitivity, high cost and long preparation time.

Keywords: microcantilever, biossensor, AFM, alcohol dehydrogenase, ethanol.

1. Introdução

O etanol é um composto importante na medicina, biotecnologia, indústria de alimentos, etc., entretanto, deve ser regularmente monitorado devido a seu efeito toxicológico e psicológico (CAI et al., 2007).

Biossensores de microcantilever (μC) oferecem vantagens comparativas, que estão relacionadas, a resposta dinâmica, com tamanho bastante reduzido, alta precisão, seletividade e maior confiabilidade em comparação com sensores convencionais. Para esta finalidade, foi desenvolvido um biossensor através da imobilização da enzima álcool desidrogenase na superfície de um μC . Utilizando um microscópio de força atômica (AFM), foi possível quantificar a detecção da adsorção de moléculas de etanol na superfície da haste, com elevada sensibilidade (em média $4,35845\text{E}+13$ moléculas/s com glutaraldeído e $6,13278\text{E}+11$ moléculas/s com tiol), seletividade (substratos diferentes de etanol e metanol foram testados e não foram detectados) e reprodutibilidade (três ensaios realizados por semana testados por 4 semanas, com perda de sensibilidade apenas na última semana). Quando uma molécula de etanol interage com a enzima imobilizada, provoca um aumento da massa adsorvida na haste alterando a frequência natural de ressonância, que é detectada pelo AFM em modo dinâmico. A mudança na frequência de ressonância pode ser diretamente relacionada com a variação da massa através da seguinte equação (HANSEN; THUNDAT, 2005):

$$\Delta m = \left(\frac{K}{4\pi^2} \right) \cdot \left(\frac{1}{f_1^2} - \frac{1}{f_o^2} \right) \quad (1)$$

onde K é a constante de mola do μC e f_o e f_1 são respectivamente a frequência de ressonância antes de depois da adsorção.

2. Materiais e Métodos

O biossensor foi desenvolvido utilizando os seguintes reagentes e equipamentos: Enzima Álcool Desidrogenase (A7011 - Sigma Aldrich), Glutaraldeído 25% (G5882 - Sigma Aldrich), Albumina de soro bovino - BSA (A7906 - Sigma Aldrich), Tiol 6-Amino-1-hexanethiol hydrochloride (739294 - Sigma Aldrich) e Tiol 11-Amino-1-undecanethiol hydrochloride (674397 - Sigma Aldrich), μ C (NT-MDT NSG10) e AFM (Veeco - Dimension V).

Para realizar as medidas de frequência do μ C funcionalizado (NSG10) no AFM foi necessário adaptar um suporte de acrílico com volume máximo de 9ml para as amostras Figura 1, (STEFFENS et al., 2012).

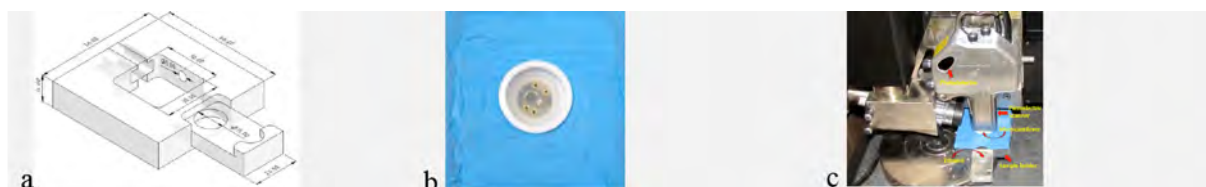


Figura 1. Diagrama da célula de medição (a) vedação de silicone e suporte do μ C (b), AFM (c) (STEFFENS et. al., 2011).

Os ensaios foram realizados em condições de laboratório, a 25° C de temperatura e 55% de umidade relativa. O substrato utilizado foi 5.0 μ L de etanol 99,5%, com tempo de evaporação total em média de 3 minutos.

Testes realizados com o espectrofotômetro de UV a 340nm, foram utilizados para verificar a atividade da enzima.

Para a funcionalização com glutaraldeído, a solução estoque foi preparada com 1,8 μ moles da enzima álcool desidrogenase e 0,5 mg de BSA, em 1,0 ml de água Milli-Q. Cinco microlitros (5.0 μ L) desta mistura foram depositadas em uma lamina de vidro e um novo μ C foi mergulhado nesta solução. Então 1,0 μ L de glutaraldeído 25% (reagente de reticulação) foi adicionada à mistura, formando um gel sobre a superfície do μ C. Após 1,0 minuto o μ C foi retirado da solução e seco durante 3 horas à temperatura ambiente, seguido de lavagem com água Milli-Q para remover o excesso de reagentes (ADELOJU, 2011).

Para a funcionalização utilizando tiois, um novo μ C foi limpo e revestido de ouro com 20 nm de espessura de um lado pelo método de “sputtering” e lavado com solução piranha (ácido sulfúrico 70% e 30% de peróxido de hidrogênio, na proporção 3: 1) durante 15 min. A superfície de ouro tem tendência para absorver substâncias orgânicas, por conseguinte, é necessário remover estas substâncias a partir da superfície do metal, antes da preparação da monocamada (SAM) (DOJINDO, 2014; SCHREIBER, 2000).

Para a formação de SAM, soluções de 1,0 mM de cloridrato de tiol 6-amino-1-hexanotiol (6C) e cloridrato de 11-amino-1-undecanethiol (11C) foram aplicadas sobre o μ C preparado durante 24 horas e secou-se com nitrogênio.

3. Resultados e Discussão

3.1. Funcionalização com glutaraldeído

O biossensor de μ C funcionalizado foi testado na célula de medição e o resultado obtido é demonstrado na Figura 2, na tabela anexa estão os valores obtidos e legendas: “ Δm ”, é a variação de massa, “qt mol” é a quantidade de moléculas adsorvidas na haste, “qt enz” é a quantidade de enzimas na haste e “Var” é a variação máxima da frequência de ressonância para este ensaio, e no quadro (B) o aumento da massa da haste após a funcionalização.

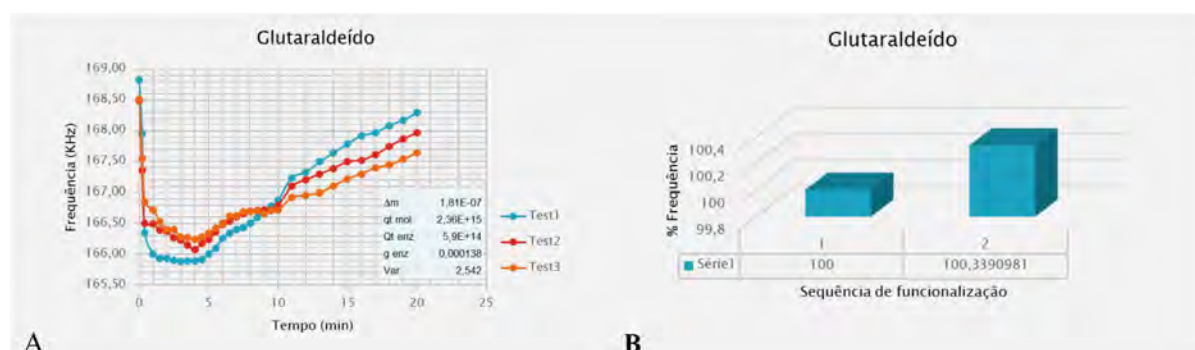


Figura 2. (A) Resposta do biossensor a 5 μ L de etanol (triplicata), (B) Variação da frequência após funcionalização.

A análise gráfica permite estimar a quantidade de massa adsorvida e enzimas imobilizadas, figura 2 (A), o tempo total de evaporação de etanol (a \rightarrow b) e o tempo de detecção (a \rightarrow c).

3.2. Funcionalização - deposição de alquiltióis na superfície recoberta de ouro (SAM)

Foi utilizada a mesma solução estoque com a enzima álcool-desidrogenase de 1,8 μ moles com / sem 0,5 mg de BSA, em 1,0mL de água Milli-Q. Após 8 horas, o μ C foi retirado do recipiente de vidro contendo enzimas solubilizadas, secou-se durante 3 horas à temperatura ambiente e lavou-se com água Milli-Q para remover o excesso de reagentes.

Para cada deposição, foi realizada a medida da ressonância a cada passo conforme a figura 3, comparando os resultados com e sem o BSA.



Figura 3. Comparativo da frequência de ressonância a cada passo da funcionalização (1: μ C novo; 2: banho de ouro; 3: solução piranha; 4: SAMs; 5: Enzima +/- BSA). a) Tiol 11C, b) Tiol 6C.

Para cada combinação, foi analisada a variação da frequência de ressonância por 20 minutos com a exposição de 5 μ L de etanol 99.5%, a 25° C, Figura 4.

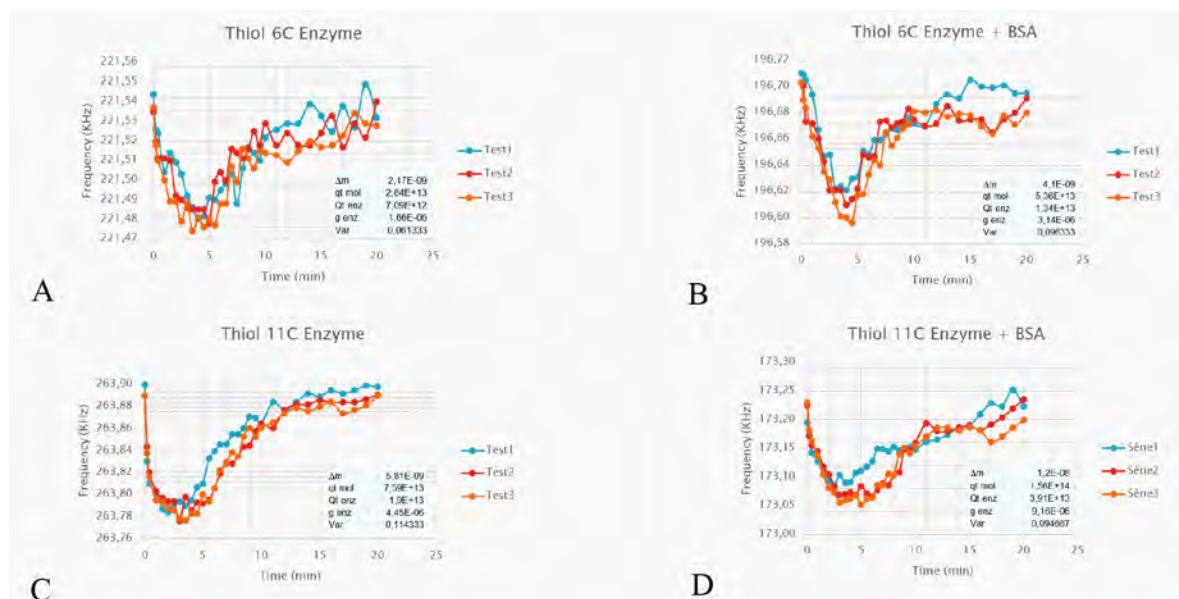


Figura 4. Resposta do biossensor para 5 μ L de etanol (triplicata), em diferentes composições.

Na figura 5, fica evidente a maior adsorção de substrato com o método utilizando glutaraldeído, onde constatou a maior variação da frequência de ressonância.

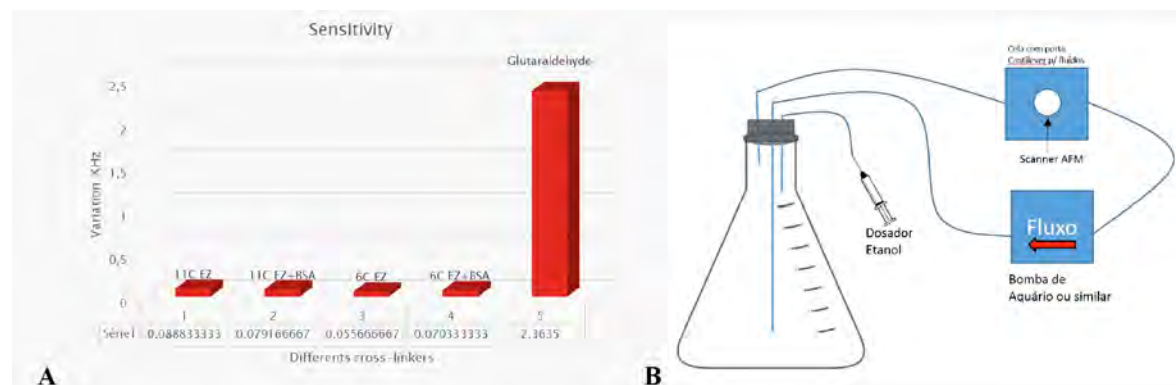


Figura 5. (A) Comparativo da sensibilidade com diferentes biolinkers, em média 4,35845E+13 moléculas/s adsorvidas com glutaraldeído e 6,13278E+11 moléculas/s com tiol, (B) Sistema para diluição controlada de etanol no ar para determinar início de sensibilidade.

O biossensor funcionalizado com glutaraldeído iniciou sua detecção com 0,00394mg/L de etanol, equivalente a 394ppt (partes por trilhão), comparado com o sensor de etanol comercial MQ-3 gas sensor da Hanwei Eletronics CO LTDA, inicia sua detecção em 0,05mg/L ou seja 200ppm (HANWEI, 2014).

4. Conclusões

Apesar de diminuir o fator de qualidade do μC , o glutaraldeído é o que proporcionou melhor resultado para a aplicação específica, não só devido ao menor custo, bem como em relação a sua facilidade de manuseamento, ao tempo de montagem e de resposta em ppt, a praticidade e a durabilidade. Ambos os biossensores mantiveram uma boa resposta, mesmo após 4 semanas armazenadas a 5° C. A enzima em estado solubilizado não resistiu por mais de 10 horas. Pequenas variações de umidade e temperatura (~ 5%) não influenciaram na resposta do biossensor. O uso de BSA, apesar de aumentar a rugosidade da superfície não influenciou na sensibilidade de detecção. NAD e BSA não foram necessárias para atividade enzimática. Em todos os biossensores, moléculas de etanol puderam ser detectadas por quase 20 minutos, em que poucas moléculas foram imobilizadas na superfície do μC . Esta pode ser uma técnica de solução alternativa de Eletroantenografia, porém mais rápido, simples, seguro e barato.

Agradecimentos

Agradecimento pelo apoio financeiro da agencia CNPq, processo: 141267/2013-5.

Referências

- CAI, C.; XUE, K., ZHOU, Y., YANG, H., “Amperometric biosensor for ethanol based on immobilization of alcohol dehydrogenase on a nickel hexacyanoferrate modified microband gold electrode,” *Talanta*, vol. 44, pp 339-347, 2007.
- HANSEN, K. M., THUNDAT, T., “Microcantilever biosensors,” *Methods*, vol. 37, pp 57-64, 2005.
- STEFFENS C. “Atomic force microscopy as a tool applied to nano/biosensors,” *Sensors*, vol.12, pp 8278-8300, Aug. 2012.
- THUNDAT, T. et al. Cantilever Sensor: Nanomechanical tools for diagnostics. *MRS Bulletin*, v. 34, p. 449-454, June 2009.
- <http://www.dojindo.com/store/c/120-Surface-Modification.html> visited on 14/04/2014.
- ADELOJU S. B. et al. Fabrication of a bilayer potentiometric phosphate biosensor by cross-link immobilization with bovine serum albumin and glutaraldehyde. *Analytica Chimica Acta*, v.691, p.89-94, Nov. 2011.
- SCHREIBER, F. Structure and growth of self-assembling monolayers. *Progress in Surface Science*, V. 65, Issues 5-8, P. 151-257, December 2000.
- HANWEI. MQ-3. p. Gas Sensor, 2014. Disponível em: < <http://www.hwsensor.com> >. Acesso em: 09-10-2014.



DETERMINAÇÃO DO PRODUTO DE SOLUBILIDADE DE ÍONS PARAMAGNÉTICOS POR RMN NO DOMÍNIO DO TEMPO

P.F. Cobra¹, L.A. Colnago²

(1) Instituto de Química de São Carlos, IQSC/USP, Avenida Trabalhador São-Carlense,
400, 13566-590, São Carlos, SP, paulofcobra@gmail.com

(2) Embrapa Instrumentação, Rua XV de Novembro, 1452, 13560-970, São Carlos, SP,
luiz.colnago@embrapa.br

Resumo: Os íons paramagnéticos têm grande importância em estudos ambientais e agricultura, pois podem ser desde micronutrientes até metais pesados altamente tóxicos. Os íons paramagnéticos possuem elétrons desemparelhados e atuam como agentes relaxantes de alta eficiência dos spins do solvente. Esse efeito pode ser facilmente observado por RMN, através da medida dos tempos de relaxação longitudinal (T_1) e transversal (T_2). Neste trabalho demonstramos que as medidas de relaxação de transversal (T_2), realizadas em aparelho de RMN no domínio do tempo (RMN-DT), de baixo custo, podem ser usadas para medidas quantitativas de íons paramagnéticos em solução e para medida da constantes do produto de solubilidade (Kps). Demonstrou-se que há uma correlação positiva e linear entre a taxa de relaxação transversal ($1/T_2$) e a concentração dos íons paramagnéticos, como Cu^{2+} , Fe^{3+} e Mn^{2+} em solução. Como os hidróxidos desses íons, $\text{Fe}(\text{OH})_3$, $\text{Cu}(\text{OH})_2$ e $\text{Mn}(\text{OH})_2$ são insolúveis em água e não interferem na taxa de relaxação, usou-se a variação de T_2 com o pH da solução para a determinação de constantes do produto de solubilidade (Kps). Foi possível determinar com precisão o Kps destes hidróxidos utilizando o método proposto.

Palavras-chave: ressonância magnética nuclear no domínio do tempo, relaxometria por RMN, constante de solubilidade, relaxação transversal.

DETERMINATION OF THE SOLUBILITY PRODUCT OF PARAMAGNETIC IONS (HEAVY METALS) BY TIME DOMAIN NMR

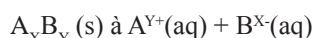
Abstract: The study of ionic solutions is very relevant in analytical chemistry and in agribusiness. In NMR, several researchers are dedicated to understanding the role of paramagnetic ions in the times of longitudinal (T_1) and transverse (T_2) relaxation. Most studies in this area are devoted to the study of these influences in T_1 , which is a much slower measure than that of T_2 . In this work we studied the implications of T_2 relaxometry time domain NMR (TD-NMR) in solutions of paramagnetic ions. It demonstrated the linear correlations between the transverse relaxation rate ($1/T_2$) and the concentration of the paramagnetic ions. Thus, we used this method to determine the solubility product constant (Ksp) hydroxides of $\text{Fe}(\text{OH})_3$, $\text{Cu}(\text{OH})_2$ and $\text{Mn}(\text{OH})_2$ with high precision.

Keywords: time domain nuclear magnetic resonance spectroscopy, NMR relaxometry, solubility constant, transverse relaxation.

1. Introdução

Os íons paramagnéticos tem grande importância em estudos ambientais e agricultura, pois podem ser desde micronutrientes até metais pesados altamente tóxicos. Os íons paramagnéticos possuem elétrons desemparelhados e atuam como agentes relaxantes de alta eficiência dos spins do solvente. Bloembergen et al. (1948), atribui a redução nos valores dos tempos relaxação ao movimento Browniano difusional das moléculas de água nas vizinhanças dos íons paramagnéticos. Esse efeito pode ser facilmente observado por RMN, através da medida dos tempos de relaxação longitudinal (T_1) e transversal (T_2). Neste trabalho demonstramos que as medidas de relaxação de transversal (T_2), realizadas em aparelho de RMN no domínio do tempo (RMN-DT), de baixo custo, podem ser usadas para medidas quantitativas de íons paramagnéticos (Cu^{2+} , Fe^{3+} e Mn^{2+}) em solução e para medida da constantes do produto de solubilidade (Kps). Como os hidróxidos desses íons, $\text{Fe}(\text{OH})_3$, $\text{Cu}(\text{OH})_2$ e $\text{Mn}(\text{OH})_2$ são insolúveis em água e não interferem na taxa de relaxação, usou-se a variação de T_2 com o pH da solução para a determinação de constantes do produto de solubilidade (Kps).

A constante do produto de solubilidade (Kps) normalmente é definida como o equilíbrio heterogêneo entre uma substância pouco solúvel e seus íons em uma solução saturada:



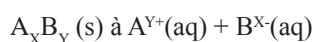
$$K_{ps} = [A^{Y+}].[B^{X-}] \quad (\text{MAHAM, 1981})$$

O problema envolvido na questão é que, devido à formação de par iônico, hidrólise, formação de complexos iônicos e variações nos coeficientes de atividade, em poucos casos pode-se relacionar o Kps e a solubilidade de maneira simples. (MEILES; THOMAS, 1966)

Os livros texto que discutem Kps normalmente assumem duas coisas: as substâncias são eletrólitos fortes que se ionizam 100% em solução e os coeficientes de atividade dos íons são próximos o suficiente das concentrações molares, que o Kps pode ser calculado em termos de concentração. Vários destes valores foram, inclusive, calculados antes da década de 1930. (CLARK; BONICAMP, 1998)

Além disso, a maioria dos valores apresentados nestas tabelas é termodinâmico, o que significa que uma série de experimentos teve de ser feita para que fosse possível extrapolar os valores de Kps para uma força iônica de 0.

Assim, o valor de Kps calculado experimentalmente não deve ser igual ao reportado na literatura a menos que a força iônica (μ) e os coeficientes de atividade (γ) sejam levados em consideração:



$$K_{ps} = [A^{Y+}].[B^{X-}].\gamma_{(A)}^{Y+}.\gamma_{(B)}^{X-} \quad (1)$$

Mesmo assim, Clark e Bonicamp, em 1998, fizeram um levantamento dos valores de Kps apresentados em dez livros-texto e encontraram discrepância de valores da magnitude de ordens de grandeza, para um mesmo composto, entre um livro e outro.

2. Materiais e Métodos

Todos os experimentos de RMN foram realizados em um espectrômetro de 0,23 T (9 MHz para o ^1H) da marca SpinLock® modelo SLK. O pHmetro utilizado, QX 1500 da Qualxtron, foi calibrado com soluções tampão de pH 4, 7 e 10 antes das análises.

2.1 Curvas analíticas de Fe^{3+} , Cu^{2+} e Mn^{2+}

Preparou-se soluções de FeCl_3 , CuSO_4 e MnSO_4 na concentração de $1.10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$. E a partir desta solução foram feitas diluições, para as seguintes concentrações, em mol.L^{-1} : 5.10^{-3} , 1.10^{-3} , 5.10^{-4} , 1.10^{-4} , 5.10^{-5} , 1.10^{-5} , 5.10^{-6} , 1.10^{-6} , 5.10^{-7} , 1.10^{-7} e 5.10^{-8} . Este procedimento foi realizado utilizando-se balões volumétricos (5 mL), micropipetas automáticas e água milli-Q.

Feitas as diluições procedeu-se para a análise por RMN no domínio do tempo. Aliquotas de 1 mL foram medidas em todas as concentrações, pelas sequências de pulsos CPMG.

Os parâmetros utilizados para a CPMG foram: pulso de 90° igual a 6,4us, pulso de 180° igual a 12,45 us, τ de 500 us, número de ecos de 100 a 60.000 e 8 scans.

2.2 Estudo da constante de solubilidade (Kps)

Uma solução de cada sal foi preparada em água milli-Q acidificada com $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ de HCl. A solução de Fe^{3+} foi preparada na concentração $3,6.10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$, a de Cu^{2+} com $7,2.10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ e a de Mn^{2+} com $1,2.10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$. Procedeu-se então para a titulação com titulante $\text{NaOH}_{(aq)}$ nas concentrações 1 mol.L^{-1} , $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$ e $0,001 \text{ mol.L}^{-1}$.

As titulações foram executadas com 50 mL da solução acidificada do íon paramagnético e adições de volumes de base, de maneira semelhante à metodologia empregada por Meighan (2008). Nos valores de pH de interesse, dentro da faixa de 1 a 12, alíquotas de 1 mL eram retiradas e reservadas para análise no espectrômetro de RMN.

Posteriormente, as amostras foram analisadas por CPMG (pulso de 90° igual a 6,4 us, pulso de 180° igual a 12,45 us, τ de 500 us, número de ecos de 100 a 60.000 e 8 scans).

3. Resultados e Discussão

Segundo Bloembergen e colaboradores (1948), existe uma dependência linear entre a taxa de relaxação $1/T_1$ e a concentração de íons paramagnéticos dissolvidos em solução (equação 1). Também segundo estes autores, a razão entre T_1 e T_2 para íons paramagnéticos em solução aquosa é de 1, ou seja, o valor de T_1 e o de T_2 são teoricamente iguais em soluções deste tipo. Assim, pode-se estabelecer a taxa de relaxação longitudinal igual à taxa de relaxação transversal, $1/T_2$.

$$1/T_1 = (12/5 \pi^2 \gamma^2 \mu_{\text{eff}} N) \eta / kT \quad (2)$$

onde γ é a constante magnetogirica, μ_{eff} o momento magnético efetivo do íon paramagnético, N a concentração do íon paramagnético, η a viscosidade da solução, k é a constante de Boltzmann e T a temperatura. Como para uma solução aquosa de um íon paramagnético os valores de γ , μ_{eff} , k e η são constantes a uma temperatura constante, tem-se uma relação linear entre $1/T_1$ e N .

Assim, a concentração dos íons paramagnéticos em solução pode ser calculada utilizando as curvas de calibração entre $1/T_2$ e concentração de cada íon (Figura 1) e as equações geradas a partir destas curvas.

Na Figura 2 é apresentada a curva de titulação entre T_2 e pH que é usada para a determinação do Kps. A concentração de OH^- foi calculada a partir do pH no ponto de equivalência da Figura 2 e a concentração dos íons pelas curvas de calibração da Figura 2. Os coeficientes de atividade são valores tabelados e, para uma dada força iônica de $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, são 0,76 para o OH^- , 0,16 para o Fe^{3+} , 0,40 para o Cu^{2+} e para o Mn^{2+} . (SKOOG et al., 2006).

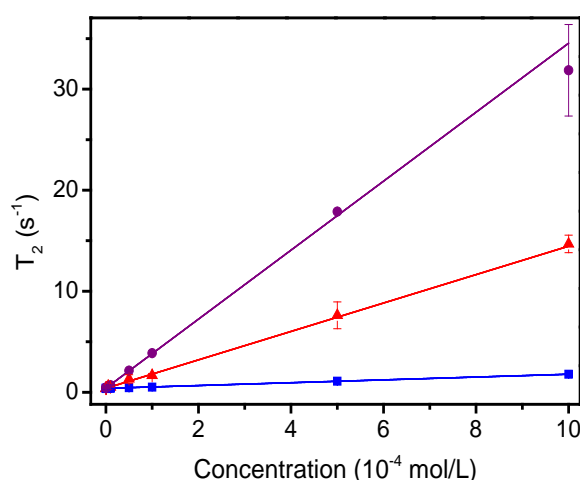


Figura 1. Curvas analíticas de Fe^{3+} (triângulo), Cu^{2+} (quadrado) e Mn^{2+} (círculo) em função de R_2 .

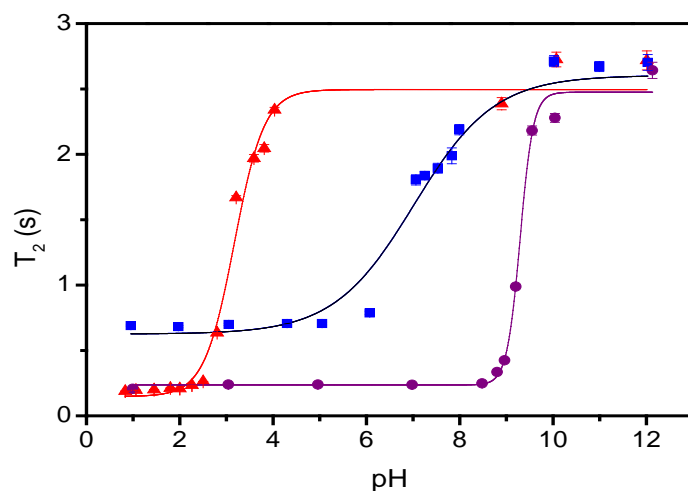


Figura 2. Variação de T_2 para soluções aquosas com concentração inicial de $3.6 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ de Fe^{3+} (triângulo), Cu^{2+} (quadrado) e Mn^{2+} (círculo) em função do pH.

Com a Equação 1, concentração dos íons, OH^- e atividade, obteve-se os valores de Kps que estão na Tabela 1. Como pode-se ver nesta tabela os valores medidos por RMN estão na mesma ordem dos encontrados na literatura. O valor de $\text{Mn}(\text{OH})_2$, embora esteja ligeiramente diferente, ainda permite que seja percebida a tendência do íon em se manter em solução por mais tempo.

Tabela 1. Comparação do Kps de RMN baixo campo com titulações potenciométricas.

íon	Kps _{calculado}	Variação de Kps na literatura
Fe^{3+}	$6,06 \times 10^{-39}$	10^{-37} a 10^{-41}
Cu^{2+}	$3,63 \times 10^{-19}$	10^{-19} a 10^{-21}
Mn^{2+}	$1,16 \times 10^{-15}$	10^{-12} a 10^{-14}

4. Conclusões

Em conclusão, a RMN-DT constitui um método analítico que permite a determinação do Kps dos íons por alteração do momento magnético da solução. Como T_2 da água é extremamente sensível a alterações dos momentos magnéticos na solução, ele atua como uma sonda indireta e muito sensível para a determinação do Kps dos íons paramagnéticos em soluções diluídas.

Além disso, a titulação relaxométrica pode ser uma técnica útil em química analítica e ambiental em vários sistemas, incluindo íons individuais e complexos, proteínas, açúcares, produtos químicos e outros. RMN-DT é uma ferramenta poderosa que pode ser utilizada para a determinação de propriedades magnéticas da maior parte dos íons de interesse biológico e do meio ambiente, tais como Fe^{3+} , Cu^{2+} e Mn^{2+} .

Agradecimentos

Projeto FAPESP 2012/12847-5.

Referências

- BLOEMBERGEN, N.; PURCELL, E. M.; POUND, R. V. Relaxation effects in nuclear magnetic resonance absorption*. *Physical review*, v. 73, n. 7, p. 679 - 712, 1948.
- CLARK, R. W.; BONICAMP, J. M. The K_{sp} – Solubility Conundrum. *Journal of Chemical Education*, v. 75, n. 9, p. 4–7, 1998.
- MAHAM, B. H. Química - um curso universitário. 5ª Edição ed. São Paulo: Edgard Blucher, 1981. p. 654
- MEIGHAN, M. Determining the Solubility Product of $\text{Fe}(\text{OH})_3$: An Equilibrium Study with Environmental Significance. *Journal of Chemical Education*, v. 85, n. 2, p. 6–7, 2008.
- MEILES, L.; THOMAS, H. C. Are Solubilities and Solubility Products Related? v. 43, n. 12, p. 667–672, 1966.
- SKOOG et al. Fundamentos de Química Analítica. 8ª. ed. [s.l.] Editora Thomson, 2006. p. 999



DESENVOLVIMENTO DE MODELOS DE CALIBRAÇÃO PARA QUANTIFICAÇÃO DE CARBONO EM SOLOS UTILIZANDO LIBS

A.A.P. Xavier^{1,2}, R.A. Romano^{1,2}, A. Segnini², P.L. Otaviani-Junior^{2,3}, P.R. Villas-Boas², D.M.B.P. Milori²

- (1) Universidade de São Paulo, Avenida Trabalhador São-Carlense, 400, 13566-590, São Carlos, SP,
alfredoapxavier@gmail.com, renan.romano@gmail.com
(2) Embrapa Instrumentação, Rua Quinze de Novembro, 1452, 13560-970, São Carlos, SP,
alineseignini@hotmail.com, paulino.villas-boas@embrapa.br, debora.milori@embrapa.br
(3) Universidade Federal de São Carlos, Rodovia Washington Luís, Km 235, 13565-905, São Carlos, SP,
pedrootaviani@hotmail.com

Resumo: O solo é o maior reservatório de Carbono terrestre e está diretamente ligado ao ciclo deste elemento. Desta forma desempenha um papel fundamental nas questões ligadas às mudanças climática globais. Atualmente, para quantificação de Carbono as técnicas utilizadas são trabalhosas e/ou tem alto custo. Visando diminuir o custo das análises utilizou-se um sistema LIBS (*Laser Induced Breakdown Spectroscopy*) para desenvolver modelos de calibração para a quantificação de carbono em 144 amostras de solos. Para tal, as amostras foram separadas em texturas argilosas e arenosas. Foram gerados dois modelos de calibração onde ambos adotaram como referência os valores de carbono determinados por análise elementar (CHNS). O primeiro modelo foi gerado através de uma regressão linear simples utilizando a linha de emissão do Carbono em 193,03nm, corrigindo-a por uma linha de Alumínio próxima (193,54 nm), de modo a eliminar interferências. Utilizou-se 65% do total de amostras para calibração e 35% para validação. Os coeficientes de Pearson obtidos na validação foram de 0,87 e 0,92 com erro médio absoluto relativo (EMAR) de 25% e 17% para textura arenosa e argilosa respectivamente. O segundo modelo de calibração foi construído utilizando o espectro todo através de um método de regressão multivariado (PLSR). Utilizou-se a validação cruzada e os coeficientes de correlação de Pearson obtidos foram de 0,95 e 0,92 com EMAR de 15% e 14% para texturas arenosas e argilosas respectivamente. Estes resultados mostraram o grande potencial da utilização de LIBS para medidas quantitativas de carbono em solos.

Palavras-chave: LIBS, carbono no solo, análise elementar, PLSR.

CALIBRATION MODELS FOR SOIL CARBON CONTENT USING LIBS

Abstract: Soil is the largest terrestrial carbon pool and is directly linked to this element cycle. Thus, plays an important role on issues related to global climate change. Currently, most of carbon quantification techniques used are laborious and/or have high cost. To decrease the cost of the analyzes, a LIBS (*Laser Induced Breakdown Spectroscopy*) system was used to develop calibration models for quantifying carbon in 144 soil samples. For this, the samples were separated into clay and sandy textures. Two calibration models were obtained, both with carbon amounts determined by elemental analysis (CHNS) as reference. The first model was obtained by simple linear regression using the emission line of carbon in 193,03nm, correcting it by aluminum line next (193,54 nm), in order to eliminate interferences. We used 65% of the samples for calibration and 35% for validation. The Pearson coefficients obtained in the validation were 0.87 and 0.92 with a mean absolute relative error of 25% and 17% for sandy and loamy texture respectively. The second calibration model was obtained using the whole LIBS spectrum through a method of multivariate regression (PLSR). We used cross-validation and Pearson correlation coefficients obtained were 0.95 and 0.92 with mean absolute relative error of 15% and 14% for sandy and clay textures respectively. Results showed the great potential of using LIBS for quantitative measurement of carbon in soils.

Keywords: LIBS, soil carbon, elemental analysis, PLSR.

1. Introdução

O solo pode atuar como fonte ou dreno de carbono para atmosfera, armazenando quase três vezes mais carbono que a mesma. Por isso a quantificação de carbono do solo é assunto de acordos internacionais relacionados às mudanças climáticas globais. Para tais quantificações é necessário que os métodos sejam eficientes o suficiente para oferecer melhores estimativas dos inventários terrestres de carbono. Grandes quantidades de resíduos químicos são geradas quando se faz necessário um elevado número de amostras para essas quantificações, além dos métodos clássicos serem caros e demorados (SEGNINI et al., 2008).

Atualmente, o desenvolvimento de alguns métodos analíticos tem conseguido unir precisão, exatidão, rapidez, pequena geração de resíduos, reduzido preparo de amostra e custo acessível para a análise de solos, além da possibilidade de se trabalhar com equipamentos portáteis no campo. Esse é o caso da técnica espectroscópica LIBS (*Laser Induced Breakdown Spectroscopy*) que vem apresentando potencial de suprir estes itens. A técnica LIBS é um tipo de espectroscopia de emissão atômica que utiliza um pulso de laser de alta energia para, simultaneamente, preparar a amostra e excitar os átomos. Uma análise qualitativa do espectro de emissão fornece uma “impressão digital” da amostra com relação à sua composição elementar. Com ela é possível a quantificação de praticamente todos os elementos da tabela periódica, dispensando parte ou total preparo de amostras, onde as medidas são baratas e rápidas com a disponibilidade de se realizar medidas *in situ*, além da possibilidade de medidas em qualquer tipo de material, independente de seu estado físico, sólido, líquido ou gasoso.

A ablação na superfície da amostra causada pelo pulso do laser de alta energia ocorre de modo a gerar um plasma onde são encontradas espécies iônicas excitadas e/ou atômicas, as quais retornam ao estado fundamental emitindo radiações características que são medidas pelo sistema de aquisição de dados. As intensidades das linhas de emissão atômica presentes no espectro estão intimamente relacionadas à matriz, pois a formação do plasma ocorre na superfície da amostra onde é possível haver flutuação na temperatura e densidade eletrônica do plasma (MIZIOLEK; PALLESCHI; SCHECHTER, 2006). Neste contexto, métodos de regressão multivariados, tais como o PLSR (*Partial Least Squares Regress*), podem ser usados como ferramentas para diminuir o efeito dessas variações a cada pulso (FERREIRA et al., 2014).

O objetivo do trabalho foi a construção de modelos de calibração utilizando a regressão linear simples e o método PLSR para a determinação de carbono através técnica LIBS.

2. Materiais e Métodos

As amostras são provenientes de São Carlos-SP, e são divididas em dois sistemas de pastagem e uma área de mata nativa. O primeiro (A3) é um sistema de pastagem em recuperação e apresenta textura argilosa. O segundo (A4) corresponde a um sistema degradado e o terceiro a mata nativa (MT) sendo estes dois últimos apresentando textura arenosa. Em cada uma das três áreas foram abertas 6 trincheiras e as amostras foram coletadas em oito diferentes profundidades, de 0 a 100 cm. Totalizando 144 amostras (48 amostras por área).

Os solos foram secos à temperatura ambiente. Após, foi realizada a remoção de raízes e restos vegetais por catação, seguido por homogeneização do solo. Este foi triturado peneirado a 0,150 mm (100 mesh).

Para as determinações de carbono utilizou-se um equipamento de análise elementar (CHNS), assumindo-se essa como técnica de referência. Já para as análises espectroscópicas as amostras de solos moídas foram prensadas em pastilhas (8 ton.) a fim de facilitar a colocação das mesmas no sistema utilizado para a análise, padronizando a forma física das amostras.

Foi utilizado um sistema LIBS da Ocean Optics, modelo LIBS2500plus equipado com um laser de Nd:YAG pulsado (Q-switched) operando em 50mJ de energia com duração de pulso de 8ns, diâmetro do feixe do laser de 0,5 mm aproximadamente, taxa de repetição de 10Hz; detector CCD (Charge-Coupled Device) de 14336 pixels; cobertura da faixa espectral de 189-966 nm e resolução óptica próxima de 0,1nm, com tempo de atraso (delay time) de 2μs entre o pulso do laser e o início da aquisição do espectro, esta é realizada durante 2ms. Para cada amostra, foram utilizadas 2 pastilhas para as análises, sendo adquiridos 60 espectros por face, totalizando 60 espectros por amostra.

A formação do plasma em LIBS é decorrente da interação da radiação com a superfície do material a ser analisado, portanto depende da matriz da amostra. Neste contexto, optou-se por construir modelos de calibração para cada tipo de textura do experimento em questão. Ou seja, os modelos foram divididos em solos com textura arenosa (A4 e MT), e texturas argilosas (A3).

Os modelos de calibração foram gerados de duas formas diferentes, a primeira delas utilizando apenas uma linha de emissão do Carbono e realizando uma regressão linear simples. Já a segunda utilizou-se de todo o espectro como entrada, o modelo foi então gerado a partir do método PLSR (WOLD et al., 2001). Este é um método linear estatístico multivariado que acha a melhor combinação das variáveis de predição de modo a encontrar as variáveis de resposta, ou seja, este determina um novo conjunto de variáveis onde no qual a variação é máxima. Este método é muito útil quando existem variáveis de predição correlacionadas e o número destas variáveis é muito maior do que o número de variáveis resposta.

3. Resultados e Discussão

A linha de emissão de Carbono selecionada para análise foi o C(I) em 193,03 nm, entretanto inferimos que esta sofre interferência espectral de Al (II) (iônico) em 193,04 nm, Al (I) (atômico) em 193,16 nm e 193,58 nm. Essas linhas de emissão do alumínio não são bem resolvidas por conta da resolução do espectrômetro (Figura 1).

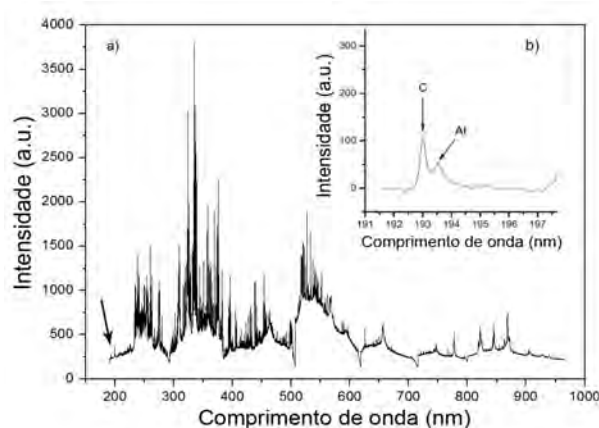


Figura 1. Espectros LIBS típico mostrando as linhas C(I) e Al(I).

A fim de gerar o modelo de calibração com tal linha de emissão do Carbono foi realizada uma correção espectral (correção do off-set), onde foram subtraídos de cada sinal o offset eletrônico do espectrômetro e a linha de base (esta foi gerada a partir de uma reta traçada pelos pontos antes e após o pico). Deste modo, os espectros ficaram padronizados e aptos a serem analisados.

Com o intuito de extrair a interferência do duplete de Al(I) sobre a linha de C(I), a intensidade da linha Al(I) em 193,54 nm foi utilizada para normalização da intensidade da linha de emissão de C(I), ou seja, os valores das razões $I_{193,03} / I_{193,54}$. Essas razões foram correlacionadas com valores de %C previamente determinadas via CHNS.

Os conjuntos foram separados aleatoriamente em três partes. Dois terços foram utilizados para geração das curvas de calibração, estas foram ajustadas através do método de mínimos quadrados em relação à técnica de referência tendo como preditor a linha de C(I) normalizada pela linha de Al(I). Os coeficientes de correlação de Pearson (R) para cada modelo construído foram de 0,93; 0,92 e 0,87 para texturas argilosas, arenosas e todas juntas respectivamente.

Na Figura 2 são mostrados os gráficos de validação correlacionando os valores preditos de carbono por LIBS e os valores de referência por CHN, bem como os coeficientes R e o erro médio absoluto relativo (EMAR). Para as validações foram utilizadas as amostras que não foram utilizadas para a construção da curva de calibração.

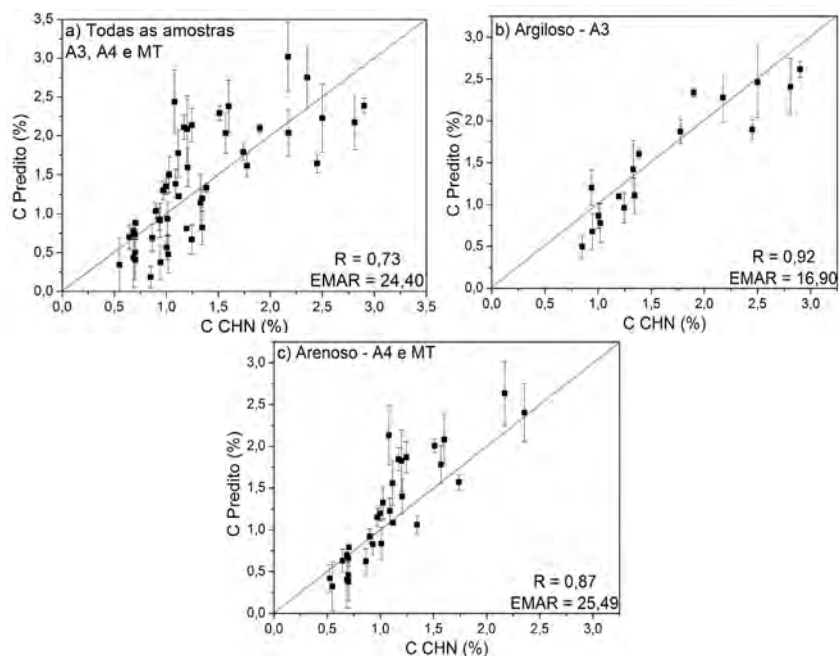


Figura 2. Curvas de validação dos modelos de regressão linear separados por diferentes texturas.

Na Figura 3 são mostrados os gráficos de validação cruzada gerados a partir do método PLSR correlacionando os valores preditos de carbono por LIBS e os valores de referência por CHN, bem como os coeficientes R e o EMAR.

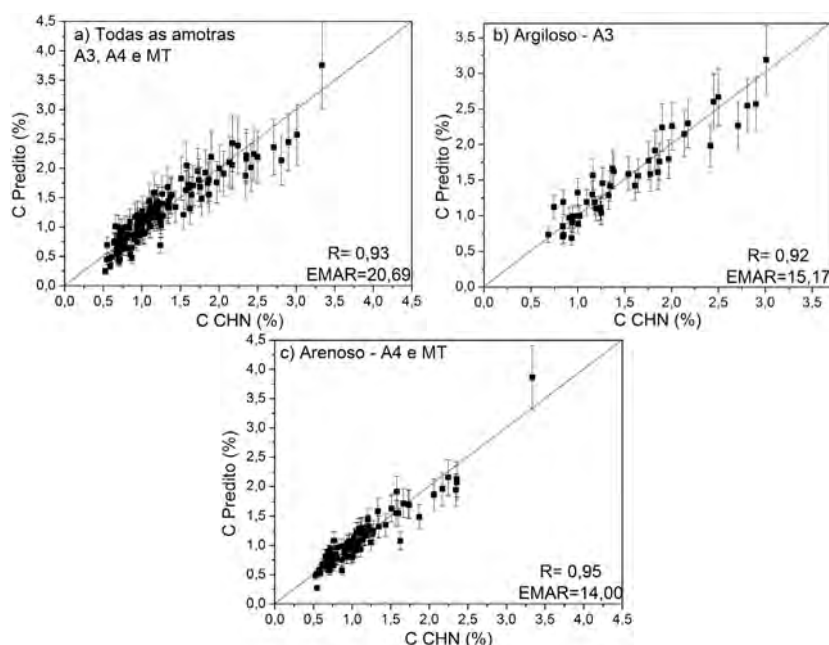


Figura 3. Curvas de validação dos modelos de PLSR separados por diferentes texturas.

Inferimos que os modelos PLSR tiveram melhor acurácia quando comparados ao modelo de regressão linear simples. Esta melhora se deve ao fato de o método trabalhar com variáveis correlacionadas direta e indiretamente, ou seja, caso haja algum elemento que esteja ligado com carbono em grande parte das vezes, este elemento também tem bastante peso no modelo de calibração. Além disso, o método trata cada ponto espectral por uma variável independente. Deste modo, as interferências pouco deslocadas (mesmo que dentro do limite de resolução espectral) são excluídas não contribuindo para o ajuste do modelo.

4. Conclusões

Analizando os valores dos coeficientes de correlação de Pearson (R) e EMAR dos modelos de calibração e validação, pode-se notar que a divisão por texturas semelhantes nos forneceu melhores ajustes dos modelos, já que a formação do plasma sobre a superfície da amostra está intimamente ligada à sua matriz. Fatores intrínsecos à técnica, à matriz analisada e à resolução do equipamento devem ser levados em consideração ao comparar com a determinação de carbono em solo utilizando CHN, sendo possíveis fatores geradores dos desvios observados.

Conclui-se ainda que o método PLSR apresentou melhor acurácia em relação à regressão linear simples pelo fato de realizar a transformação e seleção das variáveis de predição. Assim sendo, os resultados mostram grande potencial da técnica para quantificação de carbono, bem como no auxílio para obtenção dos estoques de carbono em solos tropicais.

Agradecimentos

Ao CNPq (proc. 403405/2013 e 479994/2013-7), à FAPESP (CEPOF, proc. 2013/07276-1) e à Embrapa (projetos 03.11.09.013.00.00 e 04.11.10.004.00.06.02) pelo apoio financeiro.

Referências

- FERREIRA, E. C. et al. Novel estimation of the humification degree of soil organic matter by laser induced breakdown spectroscopy (LIBS). *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, v. 99, p. 76-81, 2014.
- MIZIOLEK, A. W.; PALLESCHI, V.; SCHECHTER, I. *Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS): Fundamental and Applications*. 1a ed. New York: Cambridge University Press, 2006. 640 p.
- SEGNINI, A. et al. Estudo comparativo de métodos para a determinação da concentração de carbono em solos com altos teores de Fe (Latossolos). *Química Nova*, v. 31, p. 94-97, 2008.
- WOLD, S.; SJOSTROM, M.; ERIKSSON, L. PLS-regression: a basic tool of chemometrics. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, v. 58, n. 2, p. 109-130, 2001.



MONITORAMENTO DA DERIVA DA PULVERIZAÇÃO AÉREA EM TEMPO REAL

J. de M. Naime¹, L. de M. Franco², A.T. Neto¹

(1) Embrapa Instrumentação, Rua XV de Novembro, 1452, 13561-206, São Carlos, SP, joao.naime@embrapa.br, andre.torre@embrapa.br

(2) Instituto de Ciências Matemáticas e de Computação, ICMC/USP, Avenida Trabalhador São-Carlense, 400, 13566-590, São Carlos, SP, lucasmf16@gmail.com

Resumo: A deriva da pulverização aérea reduz a eficiência da aplicação, pode prejudicar outras culturas ou propriedades vizinhas e até provocar sérios danos ambientais. Neste trabalho está sendo implementada uma rede sem fio (ZigBee) composta por até 35 sensores de deriva e módulo GSM/GPRS para comunicação com equipamento na cabine da aeronave, onde instantaneamente o piloto visualizará os locais de ocorrência da deriva. Nessa situação, medidas corretivas podem ser tomadas, e seus efeitos podem ser verificados imediatamente, para que a totalidade da cauda atinja o alvo. Esta instrumentação também apoiará o desenvolvimento de estudos, como parte da rede de pesquisa da Embrapa em pulverização aérea (Redagro), para entender melhor a ocorrência da deriva em função dos diversos fatores que a influenciam. Por exemplo, estudos do desempenho de adjuvantes podem ser realizados com maior consistência. Nó sensor¹, estação base e softwares foram desenvolvidos e testados em laboratório. As próximas etapas deste trabalho preveem a replicação dos nós sensores para completar o conjunto de 35 e os testes de validação do sistema em campo.

Palavras-chave: detecção da deriva, rede de sensores sem fio, ZigBee.

REAL TIME MONITORING OF AERIAL SPRAY DRIFT

Abstract: Aerial spray drift reduces the efficiency of the application, can cause serious environmental damages and harm other crops or neighbor properties. In this present work, a wireless network (ZigBee) of up to 35 drift sensors is being designed to communicate with the airplane cockpit, by means of a GSM/GPRS module, where the pilot immediately can see where the drift is occurring. In this situation, adjustments can be done, and their results can promptly be verified, in order to assure that 100% of spray is deposited on target. This instrumentation will also support the development of aerial drift studies, as part of the objectives of a research network (Redagro) in aerial spray maintained by Embrapa, to determine the weight of each parameter. For example, the performance of spray adjuvants can be studied more consistently. Sensor node², base station and softwares were developed and tested in the laboratory. The next steps of this work foresee the replication of the sensor nodes to complete 35 units and the field validation testing.

Keywords: drift detection, wireless sensors network, ZigBee.

1. Introdução

As aplicações de agrotóxicos buscam um resultado biológico esperado, que normalmente é o controle de pragas, doenças ou plantas daninhas presentes nas plantações. Os principais sistemas de aplicação de agrotóxicos são o terrestre e aéreo. Nos últimos anos as aplicações aéreas no Brasil têm aumentado, mas pode ser observado que as técnicas envolvidas necessitam aperfeiçoamentos e inovações que possam melhorar a qualidade da pulverização, com minimização de impactos ambientais e melhor controle dos resultados.

A deriva pode ser definida como parte da pulverização agrícola desviada para fora da área-alvo pela ação do vento (MILLER, 1993). Na pulverização aérea, a deriva é a causa principal da perda de eficiência de aplicação e, consequentemente, de agrotóxicos. Apenas com essas informações é lógico concluir que a deriva exige repetir aplicações e portanto causa maior impacto ambiental sobre a área-alvo e que se expande sobre as áreas vizinhas, podendo afetar corpos d'água, apicultura, pecuária e outros animais silvestres. Considerando os aspectos econômicos e barreiras comerciais, o Brasil, como maior consumidor mundial de agrotóxicos e inexpressivo produtor

1 Parte de uma rede de sensores sem fio composta de sensor e de circuito microprocessado capaz de armazenar, processar e transmitir dados, via radiofrequência, para os demais nós da rede.

2 Part of a wireless sensor network composed of sensor and microprocessed circuitry capable to store and process data and communicate, via RF, with other connected nodes in the network.

desses agroquímicos, está em séria situação de desvantagem no mercado internacional. Resultado, perdemos competitividade devido à diversas consequências de uma única causa.

Vento, temperatura do ar, turbulência sob a asa do avião e distribuição do tamanho das gotas são fatores de maior influência sobre a deriva. Schröder (1996) mostrou que a velocidade do vento é muito mais preponderante sobre a deriva do que a regulação do equipamento. A tecnologia de aplicação utiliza diferentes tipos de bicos aspersores e líquidos adjuvantes para ajustar o tamanho das gotas e o volume da calda em função das condições climáticas obtidas no início do dia de trabalho. Para compensar as imprevisíveis mudanças das condições climáticas durante o voo, principalmente velocidade e direção do vento, o piloto pode atuar sobre os bicos hidráulicos ou na trajetória da aeronave, se tiver informações instantâneas da ocorrência da deriva.

Atualmente, o resultado da aplicação aérea ainda é avaliado somente após aplicação, por meio de papéis hidrossensíveis em diferentes posições, nas direções dos planos horizontal e vertical, mas sem qualquer recurso para monitorar a deriva em tempo real e tomar medidas corretivas imediatas. Este trabalho é uma das atividades do projeto Macroprograma 2 (MP2) da Embrapa intitulado “Desenvolvimento da aplicação aérea de agrotóxicos como estratégia de controle de pragas agrícolas de interesse nacional”, Redagro, cujo objetivo geral é: “Estabelecer critérios para o aperfeiçoamento da aplicação aérea de agrotóxicos visando o controle de pragas agrícolas de interesse nacional. Neste contexto, conservar a qualidade ambiental e desenvolver tecnologias para monitorar e controlar a deriva associada às aplicações”. Essa rede de pesquisa integra 7 unidades da Embrapa, 4 universidades, 2 empresas privadas, 6 áreas de produtores em diferentes regiões do Brasil e o Sindicato Nacional das Empresas de Aviação Agrícola (Sindag).

O objetivo do presente trabalho foi o desenvolvimento de uma rede de sensores sem fio instalada em torno da área-alvo da pulverização, com a finalidade de fornecer informação instantânea ao piloto sobre o local de ocorrência da deriva, para correção da rota da aeronave.

2. Materiais e Métodos

A Figura 1 exemplifica o posicionamento dos componentes da rede sem fio: nós sensores, nó coordenador e um nó *gateway*³ ZigBee Telegesis GW357-20-0-G para comunicação GSM/GPRS. As aeronaves do Sindag disponibilizadas para os experimentos da Redagro têm embarcado um modem GSM/GPRS para telemetria, modelo MIN300A da Urmet Daruma, que usualmente é utilizado com o próprio sistema GPS de navegação aeroagrícola, com possibilidade de customização do seu software e um controlador de fluxo automático da calda de pulverização.



Figura 1. Exemplo de instalação da rede de sensores sem fio para monitoramento da deriva.

A Figura 2 mostra o sensor que foi construído para detectar a queda das gotas da pulverização. Trata-se de sensor capacitivo baseado em circuito oscilador que terá sua frequência de oscilação característica proporcionalmente alterada com o teor de umidade depositado entre as trilhas de circuito impresso, espaçadas de 1mm, cobertas com gesso. Além dessa configuração de 3 placas (Fig. 2) sensoras, avaliar-se-á a sensibilidade de um conjunto de 4 placas.

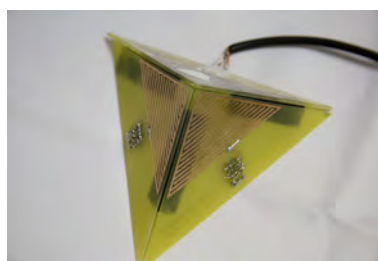


Figura 2. Protótipo do sensor de deriva presente em cada nó da rede sem fio.

³ Nó de uma rede de sensores sem fio que atua como ponto de acesso do usuário por meio de internet (via cabo ou WI-FI) ou rede celular (GSM).

Uma rede de sensores sem fio (RSF) é um sistema auto-organizado, ou seja, a própria rede se estabelece e cuida da sua manutenção. Isto é necessário no caso da ausência de um nó, seja por causa de falha no próprio nó, seja por falta de energia, também é muito comum nós se juntarem à rede depois que ela foi estabelecida. Para operar no campo por longos períodos, é necessário que o nós apresentem ultra baixo consumo de energia. Como consequência, o raio de alcance máximo é de 100 m. Para superar essa limitação, as informações chegam até o nó coordenador passando pelos demais nós sensores que estão no trajeto, em diferentes e versáteis topologias de rede. ZigBee (ZIGBEE ALLIANCE, 2014) é um padrão aberto de RSF que existe há mais de 10 anos mantido por um consórcio de empresas, dos mais diversos setores da economia, chamado ZigBee Alliance®.

Utiliza-se os módulos ZigBee da Telegesis, modelos ETRX357 e ETRX357LR, que operam em 2,4 GHz, 192 kB Flash, 12 kB RAM e têm dimensões de 19 mm x 25 mm x 3 mm. Estes módulos são facilmente integráveis a outros dispositivos e projetos devido à diversidade de interfaces e o desenvolvimento do software é facilitado com a disponibilidade do conjunto de comandos AT (TELEGESIS, 2014).

A linguagem Java foi utilizada para o desenvolvimento dos softwares, inclusive do nó coordenador, que realiza a configuração inicial da rede sem fio e recolhe os dados obtidos pelos sensores, como também dos nós sensores. A biblioteca de comunicação Java RXTX foi adicionada ao projeto do software para o estabelecimento da comunicação serial do PC de desenvolvimento com a placa do módulo ZigBee. Essa biblioteca tem todas as funções necessárias para identificar todas as portas seriais e paralelas existentes em uma arquitetura, configurá-las, transmitir e receber dados.



Figura 3. Módulos padrão ZigBee utilizados neste projeto.

3. Resultados e Discussão

A Figura 4 mostra a tela inicial do programa de configuração da rede, referente à aba Coordenador, onde estão as conexões seriais presentes no equipamento; os botões Conectar e Desconectar aos dispositivos disponíveis; um campo para enviar comando AT para o módulo conectado ao sistema; e um campo de “Log” (registros) dos dados que passam pelo nó coordenador, quais são: as respostas dos comandos AT enviados, as informações dos nós sensores, mensagens especificando o instante em que uma mensagem foi enviada para o piloto e outros dados de interesse.

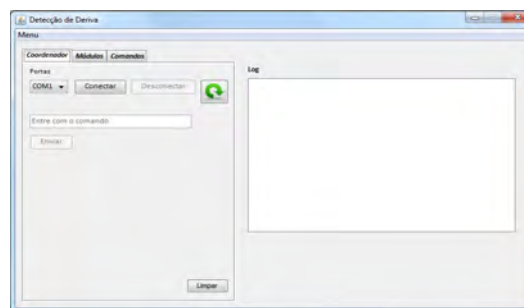


Figura 4. Tela de configuração do nó coordenador RSF.

Se conectado com um módulo ZigBee, os campos da aba Módulos (Figura 5a) são liberados. Nela estão todos os nós sensores pertencentes à rede. Logo abaixo, a opção FFD⁴ configura o nó como roteador, e a opção ZED⁵ configura como um nó sensor. Na aba Comandos estão os botões que representam os comandos AT mais básicos que podem ser usados no sistema. No menu da janela, o usuário pode abrir os arquivos de registro, em que se encontram todos os dados obtidos de um nó específico junto ao instante em que esse dado foi obtido. O usuário pode selecionar o arquivo de registros que irá visualizar, inclusive em forma de gráfico, para melhor avaliação dos resultados obtidos (Figura 5b).

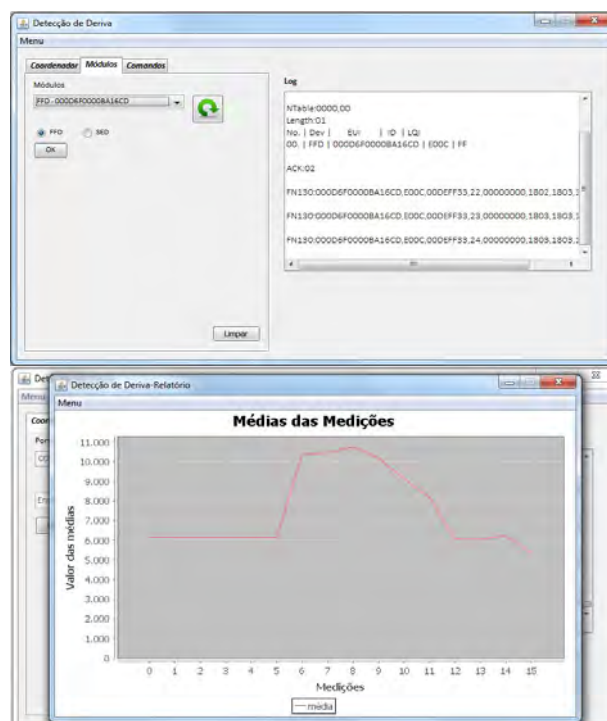
Por trás desta interface, o sistema recebe todas as trocas de mensagens realizadas pelos nós da rede, e por meio de um *parser*⁶, o programa consegue reconhecer os dados importantes que necessitam ser trabalhados. Estes dados são guardados em uma estrutura chamada de *hash table* (tabela de dispersão de dados), classificada pelas

4 FFD (full function device) dispositivo de função completa, pode ser coordenador, roteador ou dispositivo final.

5 ZED (ZigBee end device) dispositivo final de rede, atua lendo sensor e comunica-se apenas com nó roteador.

6 Parser: componente de software que recebe dados crus e os organiza em estruturas.

identidades (ID) do nó que mandou o dado a ser inserido. Este dado é então usado para reconhecer se a deriva atingiu ou o sensor em questão e, se o resultado for positivo, o programa envia uma mensagem contendo o ID do nó que enviou o dado ao sistema do piloto, junto com sua localização.



(a) (b)

Figura 5. (a) Configuração dos módulos como roteador ou terminal (sensor). (b) Sensibilidade do sensor de presença de gotas durante ciclo de molhamento e secamento, testado em laboratório.

Estão sendo implementadas as rotinas de comunicação via GSM/GPRS para enviar as mensagens para o modem embarcado na aeronave. O emprego da telefonia celular reduz o custo desta instrumentação e simplifica sua instalação. Por outro lado, ainda tem limitações, mas prevemos passageiras, devido às áreas sem cobertura das operadoras.

4. Conclusões

Comprovou-se que o padrão ZigBee é adequado para esta aplicação devido à sua versatilidade de configuração, robustez para uso em campo e baixo consumo de energia. A utilização de padrão não proprietário e a linguagem Java reduz custos de desenvolvimento e do produto, além de poder ser executado em qualquer sistema operacional e suas diferentes versões. Os resultados preliminares indicam que será possível detectar a deriva em tempo real.

Agradecimentos

Agradecemos ao José Ferrazini Junior, à Embrapa (SEG 02.11.07.025.05.01) e ao Sindag.

Referências

- MILLER, P.C.H. Spray drift and its measurement. In: MATTHEWS, G.A.; HISLOP, E.C. Application technology for crop protection. Wallingford: CAB International, 1993. p.101-122.
- SCHRÖDER, E.P Avaliação de deriva e deposição de pulverizações aeroagrícolas na região sul do Rio Grande do Sul. 1996. 68 p. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Pelotas, Rio Grande do Sul, Pelotas, 1996.
- TELEGESIS. AT-command dictionary 3.03. Telegesis. 2014. Disponível em: <<http://www.telegesis.com/downloads/general/tg-ctrxn-r303-commands.pdf>>. Acesso em: 04 set. 2014.
- ZIGBEE ALLIANCE. ZigBee specifications. ZigBee. 2014. Disponível em: <<http://www.zigbee.org/Specifications.aspx>>. Acesso em: 04 set. 2014.



DESENVOLVIMENTO DE MÉTODOS SIMPLES E RÁPIDOS PARA O CONTROLE DE QUALIDADE DE BLENDS DE COMBUSTÍVEIS FÓSSEIS E BIOCOMBUSTÍVEIS EMPREGANDO RMN DE BAIXO CAMPO

M.H.M. Killner¹, A.S. Carvalho¹, J.J.R. Rohwedder², L.A. Colnago¹

- (1) Embrapa Instrumentação, Rua XV de Novembro, 1452, 13560-970, São Carlos, SP,
killner.mario@gmail.com, scarvalho.andre@gmail.com, luiz.colnago@embrapa.br
(2) Instituto de Química, UNICAMP, Rua Monteiro Lobato s/n, 13083-970, Campinas, SP,
jarbas@iqm.unicamp.br

Resumo: O presente trabalho demonstra algumas aplicações da Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de Próton (RMN ¹H) de baixo campo (média e baixa resolução) na determinação de parâmetros de qualidade de misturas de combustíveis fósseis e biocombustíveis, através da determinação do teor de etanol em gasolina e biodiesel em diesel. Os resultados encontrados demonstram o grande potencial de aplicação das técnicas de RMN ¹H de baixo campo para a determinação rápida e *in situ* (para atividades de fiscalização) de parâmetros de qualidade dos combustíveis empregados atualmente no Brasil.

Palavras-chave: RMN ¹H, baixo campo, biocombustíveis.

DEVELOPMENT OF SIMPLE AND FAST METHODS FOR QUALITY CONTROL OF FUELS (BLEND OF FOSSIL FUELS AND BIOFUELS) USING LOW-FIELD NMR

Abstract: The present paper demonstrates some applications of low-field Proton Nuclear Magnetic Resonance (¹H NMR) on the determination of quality parameters of fuels, specifically for blends of fuels used in Brazil such as gasoline/ethanol and diesel/biodiesel. The found results reveal the great potential of the low-field ¹H NMR techniques for the quality control of fuels used in Brazil, highlighting the fastness and possibility of *in situ* measurements.

Keywords: ¹H NMR, low-field, biofuels.

1. Introdução

O contínuo crescimento da demanda mundial por combustíveis juntamente com a aprovação de regulamentações mais restritivas referentes à qualidade dos combustíveis, visando minimizar os impactos ambientais causados pela queima de combustíveis fósseis, corroboram com a necessidade do desenvolvimento de novas tecnologias analíticas aplicáveis aos combustíveis derivados do petróleo, bem como para a nova matriz energética dos biocombustíveis, que está em franca expansão no Brasil (MILAZZO et al., 2013), fortemente acelerada na última década. Dentro desse mercado, o biodiesel, produzido através de óleos vegetais, juntamente com o etanol são os dois combustíveis mundialmente mais utilizados como aditivos ou como substituintes aos combustíveis fósseis derivados do petróleo.

O Brasil, por ser um dos líderes mundiais na produção de biocombustíveis, necessita fortemente do desenvolvimento de novas técnicas e métodos analíticos que acompanhem o crescimento do setor. Além disso, os países desenvolvidos, por não possuírem uma produção significativa deste tipo de combustíveis na sua matriz energética, empreenderão poucos esforços no desenvolvimento de instrumentação analítica dedicada ao setor de biocombustíveis. É importante que ocorra um avanço tecnológico na área de desenvolvimento de métodos analíticos visando atender a realidade nacional dos insumos aqui utilizados e dos seus produtos e misturas, que em muitos casos, apresentam peculiaridades não observadas em outros países. Este desenvolvimento deve trazer benefícios diretos para a sociedade uma vez que deve contribuir para as melhorias nas áreas de produção, determinação de parâmetros de qualidade e fiscalização, tornando a indústria nacional mais competitiva, protegendo os consumidores e os cofres públicos e reduzindo os impactos ambientais.

Nesse sentido, o presente trabalho demonstra o potencial de aplicação da espectroscopia de RMN de baixo campo para a determinação de alguns parâmetros de qualidade de gasolina e diesel, através da determinação do teor de etanol em gasolina e biodiesel em diesel.

1.1. Espectroscopia de ressonância magnética nuclear de baixo campo

O termo Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de Baixo Campo é utilizado para classificar a utilização da Espectroscopia de RMN com campos magnéticos inferiores a 2 T, o que corresponde a uma frequência de ressonância de Larmor para o ^1H igual a 85 MHz. Dentro da definição de espectroscopia de RMN de Baixo Campo existe ainda a subdivisão entre Espectroscopia no Domínio do Tempo, DT-NMR do inglês *Time-Domain Nuclear Magnetic Resonance*, que compreende a faixa de 2 a 85 MHz para a frequência de ressonância do próton) e Espectroscopia de Média Resolução (MR-NMR, do inglês *Medium-Resolution Nuclear Magnetic Resonance*), que compreende a faixa de 10 a 85 MHz, para a frequência de ressonância do próton (DALITZ et al., 2012).

As aplicações típicas da Espectroscopia no Domínio do Tempo são a Relaxometria e Difusometria, que requerem muito menos homogeneidade do campo magnético (B_0) e baixo custo de aquisição da instrumentação necessária no desenvolvimento da técnica.

Diferentemente, a Espectroscopia de Média Resolução é usualmente empregada no monitoramento de processos, onde vantagens da técnica de DT-NMR como robustez, rapidez e baixo custo são combinadas com as da técnica de RMN de Alto Campo (também conhecida como RMN de Alta Resolução) como alta homogeneidade do campo magnético (B_0), o que permite seu emprego também em estudos estruturais.

2. Materiais e Métodos

As amostras de gasolina com diferente teores de álcool foram preparadas a partir de uma amostra de gasolina A, fornecida pela refinaria REPLAN, a partir da adição de diferentes quantidades de etanol anidro (grau P.A.).

As amostras de diesel/biodiesel com diferente teores de biodiesel foram preparadas a partir de uma amostra de diesel mineral, fornecida pela refinaria REPLAN, a partir da adição de diferentes quantidades de biodiesel de soja (tanto para ésteres etílicos como metílicos).

Para as medidas de MR-RMN ^1H foi empregado um espectrômetro de RMN de bancada (*Spinsolve*, Magritek GmbH) com campo magnético de 1 T (42 MHz para a frequência de Larmor do ^1H) e homogeneidade do campo magnético melhor que 0,04 ppm para a região da amostra.

Para as medidas de DT-NMR ^1H foi utilizado um sensor magnético unilateral construído com peças de NdFeB, como descrito em CABEÇA et al. (2011). Para o controle do sensor foi utilizado um console *CAT-100* (Tecmag), um amplificador de potência *3205 AMT* e em pré-amplificador *Miteq AU 1114*. A frequência de ressonância empregada nas medidas foi de 16,5 MHz. As análises foram realizadas com uma sequência de pulsos CPMG empregando larguras de pulso de 2 μs , $\tau = 200 \mu\text{s}$, tempo de aquisição de 64 μs , 1000 ecos, tempo de reciclagem de 0,5 s e 500 scans.

3. Resultados e Discussão

3.1. Determinação do teor de álcool em amostras de gasolina

A determinação do teor de álcool etílico anidro presente em amostras de gasolina foram realizadas empregando o espectrômetro de RMN de bancada e também o sensor magnético unilateral para medidas de DT-NMR.

A Figura 1 mostra alguns espectros de MR-RMN ^1H obtidos para diferentes amostras de gasolina empregadas na construção da curva de calibração. As determinações foram realizadas diretamente empregando o valor da área sobre o pico dos prótons etilênicos do álcool dividido pela área total do espectro.

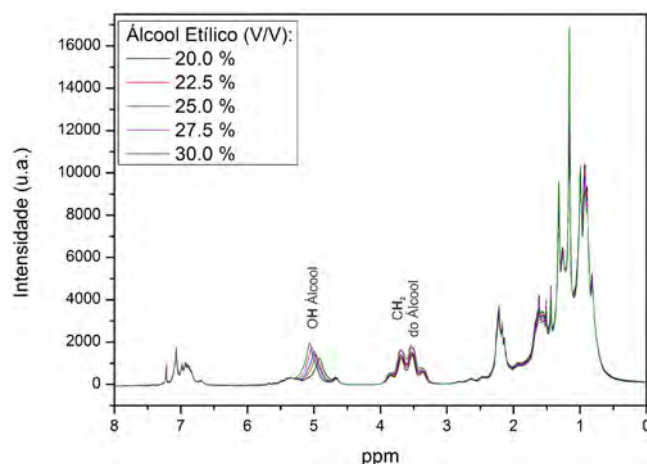


Figura 1. Espectros de MR-RMN ^1H de diferentes amostras de gasolina, contendo diferentes teores de álcool etílico.

Para a construção de uma curva de calibração, para a determinação dos teores de álcool etílico em gasolina empregando as medidas de DT-NMR, foram utilizados os valores de T2, obtidos pela aplicação das sequências CPMG às amostras de gasolina posicionadas sob o sensor magnético. A Figura 2 mostra os dois instrumentos empregados na determinação do teor de álcool em gasolina utilizados neste estudo.

Ambas as curvas de calibração (empregando MR-RMN ^1H e TD-RMN ^1H) apresentaram coeficientes de correlação (R^2) maiores que 0,99 para a faixa de concentração de álcool estudada (10 a 30 % V/V). Apesar do espectrômetro de bancada (*Spinsolve*) apresentar um tempo de medida menor que o sensor magnético unilateral (1 minuto e 6 minutos, respectivamente) o sensor magnético unilateral mostra-se mais apropriado para medidas de fiscalização *in situ*, uma vez que, suas dimensões são bastante reduzidas (12 cm x 12 cm x 5 cm) e que o sensor dispensa a necessidade de porta amostras especiais como tubos de vidro, uma vez que a medida é realizada apenas com o contato do sensor com o recipiente que contém a amostra, além de apresentar um custo inúmeras vezes menor.

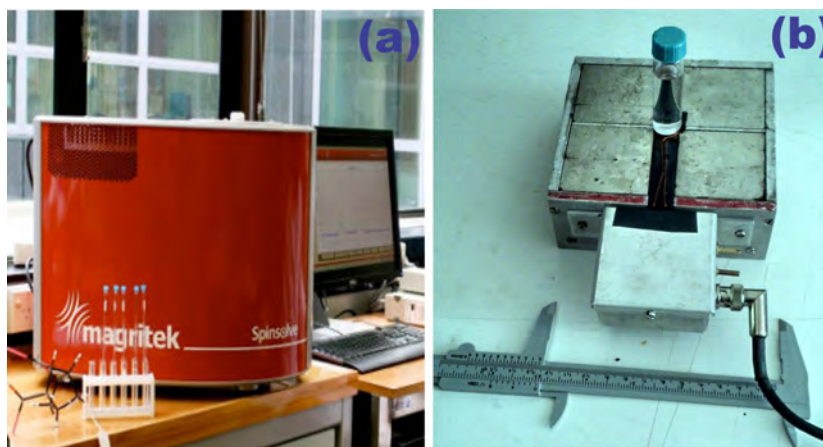


Figura 2. Instrumentos empregados para a aquisição dos espectros de RMN ^1H , onde: (a) espectrômetro de bancada Spinsolve e (b) sensor magnético unilateral.

3.2. Determinação do teor de biodiesel em diesel

O espectrômetro de RMN de bancada foi também empregado para a determinação rápida do teor de biodiesel em diesel. Para isso, uma curva de calibração empregando a integral dos prótons metoxílicos do biodiesel foi construída na faixa de 2% a 10% (V/V) de biodiesel em diesel. O coeficiente de correlação (R^2) determinado para a curva construída foi maior que 0,99, o que indica o grande potencial de aplicação do método para a medida rápida do teor de biodiesel em diesel.

Além da determinação rápida do teor de biodiesel em diesel, o emprego do espectrômetro de bancada *Spinsolve* possibilita, devido à alta resolução espectral, a discriminação rápida entre ésteres metílicos e etílicos que podem ser adicionados ao diesel, o que é de extrema importância principalmente no Brasil, onde a disponibilidade de etanol para a produção de biodiesel é maior. A Figura 3 mostra cinco espectros de diesel contendo diferentes teores de ésteres etílicos e metílicos de ácidos graxos onde é notória a distinção entre os dois diferentes tipos de biodiesel, possibilitada pela identificação dos sinais dos prótons metoxílicos, presentes apenas em ésteres metílicos e prótons etoxílicos, presentes apenas em ésteres etílicos.

4. Conclusões

O trabalho desenvolvido demonstra o grande potencial de aplicação das técnicas de Ressonância Magnética Nuclear, de baixo campo, na determinação de álcool em gasolina e biodiesel em diesel, que são dois parâmetros de qualidade importantes para o monitoramento da qualidade de combustíveis empregados no Brasil. As determinações, para ambas as técnicas, são rápidas e dispensam o pré-tratamento das amostras além de não utilizarem solventes deutérios para sua aplicação, o que é comum na utilização da espectroscopia de RMN.

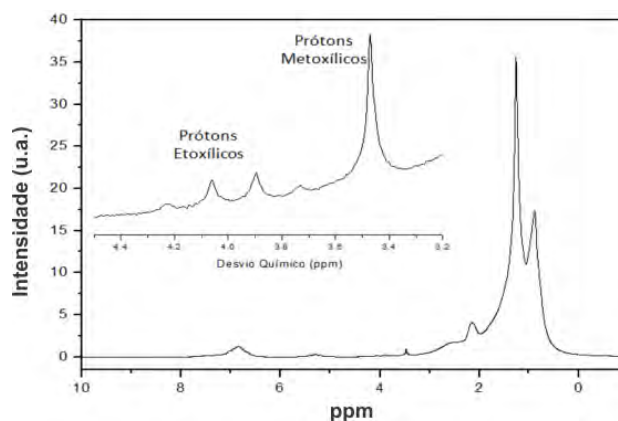


Figura 3. Espectro de MR-RMN ^1H de baixo campo adquirido de uma amostra de diesel B4 para ésteres metílicos e B5 para ésteres etílicos. O gráfico inserido destaca os prótons metoxílicos (em 3,46 ppm) dos ésteres metílicos e prótons etoxílicos (em 4,00 ppm) dos ésteres etílicos.

Como etapa futura no desenvolvimento do trabalho pretende-se avaliar as técnicas aqui demonstradas na determinação do teor de álcool etílico em gasolina e biodiesel em diesel para amostras comerciais coletadas em diferentes regiões do Brasil.

Deve-se salientar que o sensor unilateral apresenta um grande potencial para medidas *in situ*, o que viabiliza sua aplicação em inspeções de fiscalização diretamente nos postos revendedores de gasolina, além de apresentar um custo instrumental algumas vezes menores quando comparado ao espectrômetro de média resolução.

Outra virtude na utilização do espectrômetro de bancada é a possibilidade de discriminação entre ésteres metílicos e etílicos de biodiesel presentes no diesel, o que não é facilmente realizado pela técnica analítica de referência empregada hoje nos laboratórios de fiscalização de combustíveis (infravermelho médio, MIR).

Agradecimentos

Gostariamos de agradecer à FAPESP pela bolsa de pós-doutoramento concedida a Mario Henrique M. Killner (processo FAPESP 2013/25802-2).

Referências

- Cabeça, L. F.; Marconcini, L. V.; Mambrini, G. P.; Azeredo, R. B. V.; Colnago, L. A.; Monitoring the Transesterification Reaction Used in Biodiesel Production, with a Low Cost Unilateral Nuclear Magnetic Resonance Sensor. *Energy & Fuels*, v. 25, p. 2696-2701, 2011.
- Dalitz, F.; Cudaj, M.; Maiwald, M.; Guthausen, G.; Process and reaction monitoring by low-field NMR spectroscopy. *Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy*, v. 60, p. 52-70, 2012.
- Milazzo, M.F.; Spina, F.; Cavallaro, S.; Bart, J.C.J.; Sustainable soy biodiesel. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 27, p. 806-852, 2013.



DESENVOLVIMENTO DE UM RMN SENSOR UNILATERAL PARA APLICAÇÕES EM AGROPECUÁRIA

A.S. Carvalho¹, L.F. Cabeça², M.G. Carósio², L.A. Colnago³

(1) Instituto de Química de São Carlos, IQSC-USP, Avenida Trabalhador São-Carlense, 400, 13566-690, São Carlos, SP, scarvalho.andre@gmail.com

(2) Departamento de Química, UTFPR, Estrada dos Pioneiros, 3131
86036-370, Londrina, PR, lfcabeca@yahoo.com.br, m.gabbiini@gmail.com

(3) Embrapa Instrumentação, Rua XV de novembro, 1452, 13560-970, São Carlos, SP, luiz.colnago@embrapa.br

Resumo: A ressonância magnética nuclear é uma das mais importantes técnicas analíticas sendo aplicada desde a medicina, com o uso de imagens, até em análises em nível molecular. Neste trabalho construiu-se um sensor de RMN unilateral (RMNU), portátil, de baixo custo e baixa massa (cerca de 3Kg) que permite fazer análise de amostras de grande dimensões. O sensor foi construído com quatro blocos de Nd-Fe-B, com 5x5x3 cm, montados sobre placa de aço de baixo carbono. A sonda foi construída com uma bobina de superfície. Neste trabalho usou-se esse sensor para estudar o efeito da temperatura no tempo de relaxação transversal de sementes de macadâmia.

Palavras-chave: RMNU, RMN-DT, relaxação transversal, CPMG.

DEVELOPMENT OF A UNILATERAL NMR SENSOR FOR APPLICATIONS IN AGRICULTURE

Abstract: Nuclear magnetic resonance is one of the most important analytical techniques being applied from medicine, with the use of images, to analyzes of the molecular structures. This paper Shows the construction of a portable, low cost and low mass (about 3kg) unilateral NMR sensor (UNMR) to use in the analysis of large sample sizes. The sensor was built with four blocks of Nd-Fe-B, with 5x5x3 cm, mounted on low carbon steel plate. The probe was constructed with a surface coil. In this paper, the sensor was used to study the effect of temperature on the transverse relaxation time in Macadamia seed.

Keywords: Unilateral NMR, TD-NMR, transverse relaxation, CPMG.

1. Introdução

A ressonância magnética nuclear é uma das mais importantes técnicas analíticas, sendo aplicada desde a medicina, com o uso de imagens até em análises de estruturas químicas em nível molecular. Os equipamentos de RMN são normalmente classificados em tomógrafos e espectrômetros. Nas análises tomográficas, obtém-se uma imagem com a distribuição espacial de um ou mais analitos. Os espectrômetros podem ser divididos em espectrômetros de alta e baixa resolução. Nos espectrômetros as análises são realizadas através de parâmetros espectrais como área do sinal, deslocamento químico, acoplamento spin-spin, tempos de relaxação, entre outros parâmetros. Já nos aparelho de baixa resolução as análises são realizadas com a intensidade do sinal, tempos de relaxação e medidas de difusão.

Os aparelhos de baixa resolução podem ser subdivididos em aparelhos convencionais, onde as amostras são colocadas no interior dos ímãs e aparelhos de detecção remota, onde a amostra fica fora do ímã.

Dentre as diferentes geometrias de ímãs para RMN para detecção remota, a configuração unilateral, (RMNU) vem sendo as mais usadas. Esses sensores foram desenvolvidos principalmente pelo grupo do professor Bernard Blumich e foi denominado de NMR-MOUSE (Mobile Universal Surface Explorer) (Eidmann et al., 1996; Blümich et al., 1998).

O presente trabalho teve como objetivo construir um sensor de RMNU baseado em quatro blocos de ímãs permanentes para avaliar o efeito da temperatura no tempo de relaxação transversal de sementes de macadâmia.

2. Materiais e Métodos

2.1. Equipamentos utilizado

A parte eletrônica do espectrômetro de RMN é composta por um console Apollo da Tecmag®, um amplificador AMT – 3200B-PL que foi desenvolvido pela Herley Medical Products e um pré-amplificador da Miteq®, modelo 1114 – SMA.

2.2 Magneto utilizado

O sensor de RMNU foi construído com 4 peças de ímãs permanentes de Nd-Fe-B de 5x5x3 cm e posicionados sobre uma chapa de ferro. A direção da polarização das peças está representada pela escala de cinza na figura 1 (a). Os magnetos de mesma polarização são separados por um gap de 2 mm, enquanto os de magnetização oposta, são separados por um gap de 14 mm, gerando um campo magnético de 0,57 T na superfície do sensor. No gap entre as peças com magnetização oposta é que está situada a bobina de RF de superfície, feita com 9 voltas com fio awg 24 (0,51 mm) e sintonizada em 24,15 MHz para núcleos de ^1H , representada na figura 1 (b).

a)

b)

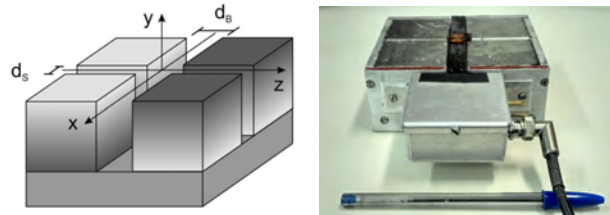


Figura 1. (a) Diagrama do sensor RMNU com 4 peças magnéticas. b) Foto do sensor RMNU com quatro ímãs, construído na Embrapa Instrumentação

Para mapear a variação da distância da amostra da bobina com a variação da frequência foi utilizada uma amostra de óleo de soja com uma altura de 1 mm por 10 mm de diâmetro. Para variação da altura da amostra foram adicionadas lamínulas de vidro de espessura 0,3 mm. A intensidade do sinal foi medida com uma sequência de spin eco, representada a seguir: $[90^\circ - \tau - 180^\circ y - \tau' - (\text{eco})]$. O pulso de 90° foi 1,5 μs e o de 180° de 3,0 μs . Os intervalos tempo de eco, representado por τ e τ' tem duração de 500 ms e 200 ms, respectivamente.

2.3. Amostras

As macadâmias utilizadas foram compradas no comércio local. Para fazer a variação de temperatura colocou-se as amostras e o sensor (ímãs e sonda) dentro de uma estufa com temperatura controlada e circulação de ar.

As análises dos tempos de relaxação transversal (T_2) das sementes foram feitas com a sequência CPMG com os seguintes parâmetros: pulsos de 90 graus de 1,5 μs , tempo de reciclagem de 0,5 s, 3500 ecos e 32 scans.

3. Resultados e Discussão

Para a calibração do pulso de 90 graus utilizou-se uma amostra de óleo vegetal e a sequência de eco de spin. Para calibração do pulso usou-se a razão sinal ruído (SNR) de acordo com a equação 1:

$$SNR = \frac{\text{Amplitude Sinal}}{\text{Amplitude média ruído}} \quad (1)$$

Na Figura 2 está o gráfico da variação da SNR em função do tempo de duração do pulso. Como pode-se ver o máximo ocorre entre 1,4 até 1,7 μs . Com isso usou-se um valor médio de 1,5 μs .

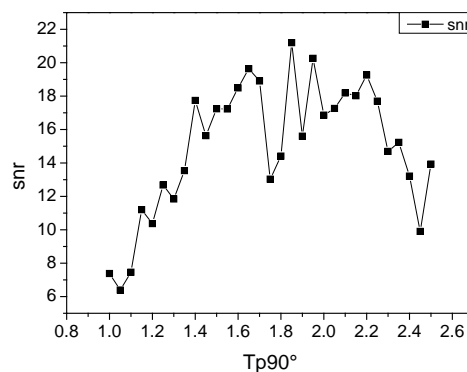


Figura 2. Experimento para calibração do pulso de 90 graus, usando o valor da SNR versus o tempo de duração do pulso em μs .

Na figura 3 a avaliação da variação da intensidade do eco em função da altura da amostra e da frequência de ressonância entre 23,5 até 24,4 MHz. O passo entre cada medida foi de 100 kHz.

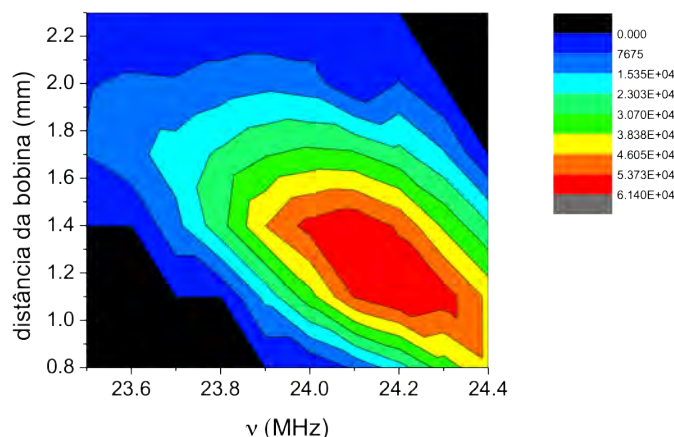


Figura 3. Mapa da variação da intensidade do sinal de RMNU em função da frequência e altura.

Analisando a figura 3 pode-se ver que a região com maior intensidade de sinal acontece entre 1 e 1,5 mm acima da bobina de detecção, com frequências central em torno de 24,2 MHz.

Depois dessas determinações avaliou-se o uso desse sensor para estudar o efeito da variação da temperatura no tempo de relaxação transversal (T_2), usando a sequência CPMG.

Na figura 4 está a curva de calibração ($r=0,997$) para relação entre o tempo de relaxação T_2 e a temperatura da macadâmia entre 30 até 60°C. Como pode se observar o T_2 aumenta com o aumento da temperatura. Isso porque o T_2 tem correlação inversa com a viscosidade do óleo que diminui com o aumento da temperatura.

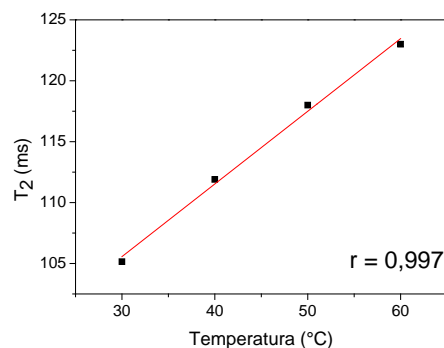


Figura 4. Curva de calibração entre a temperatura da semente e o tempo de relaxação T_2 .

Com uma curva de calibração e a portabilidade do sensor de RMN unilateral, é possível realizar essas medidas no campo e dentro do solo e a partir do valor de T_2 saber a que temperatura se encontra a semente. Pois é sabido que o aumento da temperatura dos solos inviabiliza a germinação de sementes de várias culturas comerciais, bem como reduzir o vigor das plântulas. Acima de 40°C, na região de plantio das sementes impossibilitam a germinação de quase todas as plantas de interesse comercial (EMBRAPA, 2008; Lal, 1974).

4. Conclusões

O sensor de RMNU desenvolvido apresentou alta portabilidade (~ 3kg) e não tem restrições de tamanho da amostra, o que faz dele uma importante ferramenta analítica, podendo ser levado a campo para realizar medidas *in situ*.

Referências

- J. PERLO, J.; CASANOVA, F.; BLUMICH, B. Profiles with microscopic resolution by single-sided NMR, J. Magn. Reson. 176 (2005) 64–70.
- EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA (EMBRAPA). Aquecimento global e a nova geografia da produção agrícola no Brasil. Brasília, 2008. 84p.
- LAL, R. Effects of constant and fluctuating soil temperature on growth, development and nutrient uptake of maize seedlings. Plant and Soil, v. 40, n. 3, p. 589–606, 1974.

EIDMANN, G.; SAVELSBERG, R.; BLÜMLER, P.; BLÜMICH, B. *J. Magn. Reson. A*, 1996, *122*, 104-109.

EIDMANN, G.; SAVELSBERG, R.; BLUMER, P.; BLUMICH, B. *J. Magn. Reson. A*, 1996, *122*, 104-109.

BLUMICH, B.; BLUMLER, P.; EIDMANN, G.; GUTHAUSEN, A.; HAKEN, R.; SCHIMITZ, U.; SAITO, K.;

ZIMMER, G. *Magn. Reson. Imaging*, 1998, *16*, 479-484.



CORRELAÇÕES ENTRE O CONTEÚDO DE N E A QUALIDADE DO CAFÉ ATRAVÉS DO MONITORAMENTO DE LINHAS DE N POR ESPECTROMETRIA DE EMISSÃO ÓPTICA COM PLASMA INDUZIDO POR LASER (LIBS)

T. Varão¹, J.M. Filipe¹, D.M.B.P. Milori², E.J. Ferreira², J.A. Gomes-Neto¹, E.C. Ferreira¹

(1) Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, IQ/UNESP, Rua Francisco Degni, 55, 14800-060, Araraquara, SP, varao29@yahoo.com.br, jaqueline.filippe@gmail.com, anchieta@iq.unesp.br, edilene@iq.unesp.br.

(2) Embrapa Instrumentação, Rua XV de Novembro, 1452, 13560-970, São Carlos, SP, debora.milori@embrapa.br, ednaldo.ferreira@embrapa.br.

Resumo: O nitrogênio (N) é um dos elementos de grande importância para cultura do café, pois está relacionado com o teor de amino-ácidos e proteínas, bases nitrogenadas e ácidos nucleicos, enzimas, coenzimas e vitaminas, pigmentos e outros produtos secundários nos grãos. Dessa forma, o conteúdo de N pode ser um fator importante para discriminar o sabor e aroma de cafés torrado e moído (CTMs). Considerando a relevância do café para a economia brasileira, ressalta-se a importância de avaliação rápida e eficiente da qualidade de CTMs disponíveis no mercado nacional. Nesse contexto, métodos analíticos para análise direta, adequados à obtenção de grande quantidades de dados químicos e a correlação dos dados extraídos com a qualidade da bebida podem representar importantes ferramentas para detecção de fraudes. Nesse contexto, é proposto o monitoramento de N empregando espectrometria de emissão óptica com plasma induzido por laser (LIBS), uma técnica de análise rápida e direta, e a avaliação de possíveis correlações entre o conteúdo desse analito e a qualidade do CTM.

Palavras-chave: café, qualidade, nitrogênio, LIBS.

EVALUATION OF CORRELATIONS BETWEEN THE CONTENTS OF N AND THE QUALITY OF COFFEE MONITORING N LINES BY LASER INDUCED BREAKDOWN SPECTROSCOPY (LIBS)

Abstract: Nitrogen (N) is an element of great importance for the cultures of coffee because it is related with the content of amino acids and proteins, nucleic acids, and nitrogenous bases, enzymes, coenzymes and vitamins, pigments and other secondary products. Thus, the content of N can be an important factor to discriminate the flavor of roasted and ground coffee. Considering the importance of coffee to the Brazilian economy, it is highlighted the importance of rapid and efficient evaluation of the quality of roasted and ground coffees available at the domestic market. In this context, analytical methods for direct analysis suitable for obtaining large quantities of chemical data and the correlation of extracted data with the quality of the beverage could be important to detect fraud. In this context, it is proposed monitoring N sample content employing Laser Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS), a technique for rapid and direct analysis, and to evaluate possible correlations between the content of the analyte with the quality of roasted and ground coffee.

Keywords: coffee, quality, nitrogen, LIBS.

1. Introdução

O café é uma das matérias-primas mais importantes para o comércio internacional, atrás apenas do petróleo. Estima-se que o café tenha movimentando cerca de US\$ 175 bilhões em 2011, segundo a “*International Coffee Organization*” (ICO) (SUNARHARUM et al., 2014). Considerando que o Brasil configura-se como maior produtor e exportador mundial de café torrado e moído (CTM), é incontestável a importância dessa “commodity” para o agronegócio nacional (MARCUCCI; BENASSI, 2013).

A exigência do mercado mundial em relação à qualidade do café nacional fez crescer a preocupação da indústria juntamente com seus produtores frente à certificação da qualidade da bebida. De modo geral, a qualidade do café está relacionada à características organolépticas que são resultantes de vários fatores, que vão desde a variedade da planta, passando pelas condições de cultivo até o processamento final do café (FERREIRA et al., 2007). Embora os fatores que conferem as propriedades organolépticas ao café estejam correlacionados às variações químicas e físicas que ocorrem durante o desenvolvimento do cafeeiro, a quantificação desses fatores é pouco empregada para classificar o café de acordo com a sua qualidade.

No âmbito da composição química vale ressaltar que os manejos de adubação podem influenciar o conteúdo de N presente nos grãos e consequentemente na qualidade da bebida (MALAVOLTA et al., 1997). O N é um nutriente essencial às plantas e, em geral, o mais exigido na adubação das culturas. No cultivo do café, o N é absorvido em forma de NO_3^- pelas raízes e apresenta várias funções, como estimular a formação e desenvolvimento de gemas frutíferas, além de ser componente estrutural de amino ácidos e proteínas, bases nitrogenadas e ácidos nucléicos, enzimas, coenzimas e vitaminas, pigmentos e outros produtos secundários (MALTA et al., 2003). Grande parte dos estudos envolvendo o N está relacionada com a influência que ele pode exercer no cafeeiro e sobre a qualidade da bebida. Amorim et al. (1973) indicaram que adubações nitrogenadas aumentam o teor de N no grão, proporcionando uma correlação negativa com a qualidade da bebida. No entanto, Santinato et al. (1996) estudando diversos métodos de adubação não observaram efeito negativo de fertilizantes à base de N na qualidade do café.

O método mais comumente utilizado para determinação de N orgânico em amostras de alimentos é o método Kjeldahl, proposto em 1883. Por se tratar de um método de alta exatidão, Kjeldahl é recomendado como método oficial pela AOAC (Official methods of analysis of the Association of Official Analytical Chemists). Para execução desse método, a amostra sólida é inicialmente digerida em ácido sulfúrico em ebulição, que converte o N em íon amônio (NH_4^+) e oxida outros elementos presentes. Em alguns casos, para acelerar a reação entre o ácido e o N eleva-se o ponto de ebulição do ácido sulfúrico concentrado pela adição de K_2SO_4 . Após completar a digestão alcaliniza-se a solução contendo NH_4^+ (geralmente pela adição de solução de NaOH) e o NH_3 liberado na reação é destilado (com grande excesso de vapor) para um recipiente contendo uma quantidade conhecida de solução padrão de um ácido. O excesso do ácido, que não reagiu com NH_3 , é titulado com solução previamente padronizada de NaOH. Esse procedimento permite determinar a quantidade de ácido consumida pelo NH_3 e consequentemente a quantidade de N presente na amostra [6]. Embora esse método apresente elevada exatidão, a determinação consiste em moroso processo de manipulação da amostra e de reagentes químicos, gerando elevadas quantidades de resíduos para uma única determinação, o que inviabiliza a sua utilização rotineira para geração de parâmetros para classificação de CTM.

Mediante a escassez de informações na literatura sobre a correlação entre o teor de N e a qualidade de CTMs, são propostos estudos semi-quantitativos exploratórios para avaliar possíveis correlações entre qualidade de CTMs e o conteúdo de N. No contexto analítico, visando a proposição de métodos limpos que atendam os princípios da química analítica verde, espectrometria de emissão óptica com plasma induzido por Laser (LIBS) apresenta-se como uma alternativa atrativa a ser avaliada para determinação de N.

2. Materiais e Métodos

Quarenta e uma amostras de cafés comerciais, provenientes de diferentes regiões do Brasil e apresentando certificação de qualidade foram utilizadas, sendo: 11 cafés inferiores, 11 cafés tradicionais, 10 cafés superiores e 9 cafés gourmets.

Três pastilhas foram preparadas para cada amostra, aplicando-se 12 ton de pressão. Para cada pastilhas foram adquiridos 20 espectros, sendo cada espectro coletado em diferentes posições na face da pastilha. Um pulso de laser foi disparado para limpeza da face antes da captura do espectro. Uma média de 60 espectros, obtidos nas três pastilhas de uma mesma amostra foi usado como espectro representante da amostra.

Os espectros de emissão foram coletados utilizando um sistema LIBS composto por um laser Nd: YAG Q-switched com emissão em 1064 nm, energia de pulso de 50 mJ, duração de 8 ns, taxa de repetição de 10 Hz (Quantel Big Sky Laser Ultra50). Lentes foram utilizada para focalização do laser sobre a amostra e para a coleta da emissão proveniente do plasma e fibras ópticas foram utilizadas para condução da radiação de emissão até os espectrômetros. Sete espectrômetros com detectores CCD (Ocean Optics) foram utilizados para obtenção dos espectros num intervalo de 200–980 nm, com resolução espectral de 0,1 nm.

Para o monitoramento do nitrogênio foram observadas as linhas: N(I) 742.364 nm, N(I) 744,229 nm e N(I) 746,831, referente a um tripleto de acordo com a base de dados do NIST.

3. Resultados e Discussão

O registro espectral do tripleto correspondente à emissão de N(I) foi observado para todas as amostras estudadas. Na Figura 1, é mostrada a região espectral de interesse contendo o tripleto de N(I), registrado para uma das amostras avaliadas.

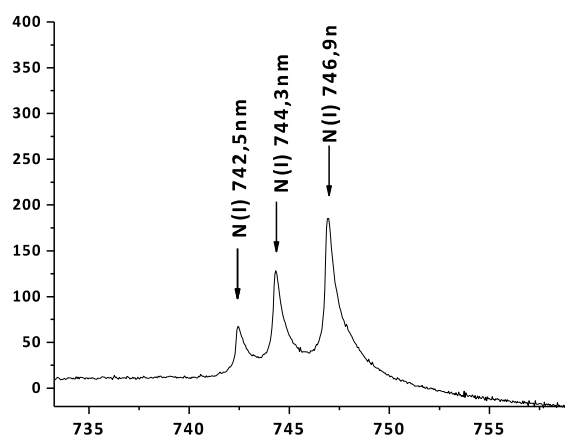


Figura 1. Região espectral de emissão de três linhas de N registrada para uma amostra de CTM.

As linhas observadas para o tripleto apresentaram adequada resolução espectral, o que permitiu a utilização das mesmas para fins semi-quantitativos e deverá possibilitar a utilização para fins quantitativos. Esses resultados enfatizam o potencial de LIBS para análise de N total em amostras de CTMs, podendo propiciar análises muito mais rápidas, diretas, limpas comparadas com o método Kjeldahl.

Com base nos valores de área de pico, calculados para linha mais intensa do tripleto (746,9 nm), foi possível comparar os teores médios de N em cada classe de amostra avaliada. Na Figura 2 são mostrados os resultados de comparação do conteúdo de N estimado em cada classe de CTMs avaliada.

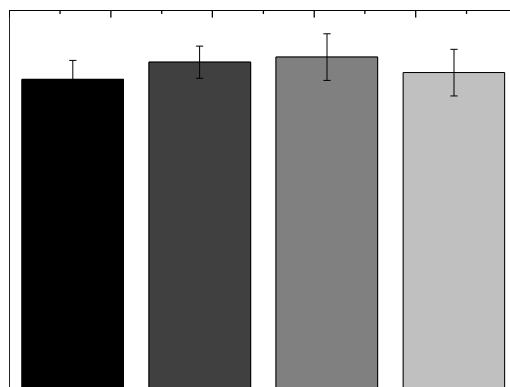


Figura 2. Conteúdo estimado de N em cada classe de CTMs (Média e desvio padrão.)

Os teores médios de N estimados para cada classe foram comparados utilizando análise de variância (one-way ANOVA) e os resultados mostraram que não há diferenças significativas ao nível de confiança de 95%, indicando que o teor total de N não constitui parâmetro influente na qualidade dos CTMs. Embora discrepante dos resultados obtidos por Amorim et al. (1973), esses resultados são concordantes com os obtidos por Santinato et al. (1996), que não observaram efeito negativo de fertilizantes à base de N na qualidade do café.

4. Conclusões

A técnica LIBS apresenta potencial para comparação qualitativa dos teores de N em amostras de CTMs com importantes características analíticas tais como: maior velocidade de análise, determinação direta dispensando complexos tratamentos químicos, eliminação dos resíduos químicos gerados na análise. A aplicação de LIBS para observação de correlações entre o conteúdo de N total e a qualidade dos CTMs mostrou que não há influência significativa do conteúdo de N total na qualidade de CTMs.

Agradecimentos

Ao Consórcio de Pesquisa Café pelo financiamento, Instituto de Química de Araraquara - UNESP e Embrapa Instrumentação.

Referências

- AMORIM, H.V.; TEIXEIRA, A.A.; MORAES, R. S.; REIS, A. J.; PIMENTEL, F; MALAVOLTA, E. Efeito da adubação N, P, K no teor de macro e micronutriente do fruto e na qualidade da bebida do café. *Anais ESALQ*, v. 30, p. 323-333, 1973.
- FERREIRA, E. J. et al. Random subspace method for analysing coffee with electronic tongue. *Electronics Letters*, v. 43, n. 21, 2007.
- Harris, D.C. *Análise Química Quantitativa*. 7º Ed. Rio de Janeiro LTC 2008.
- MALAVOLTA, E.; VITTI, G.C.; OLIVEIRA, S.A. *Avaliação do estado nutricional das plantas* 1997 ed. Pontafos, 319 p.
- MALTA, R. M.; NOGUEIRA, F.D.; GUIMARÃES, P.T.G. Composição química, produção e qualidade do café fertilizado em diferentes fontes e doses de nitrogênio. *Química Nova*, v.27, n.6, p 1246-1252, 2003
- MARCUCCI, C. T.; BENASSI, M. T. TEORES DE TRIGONELINA, ÁCIDO 5-CAFEOILQUÍNICO, CAFEÍNA E MELANOIDINAS EM CAFÉS SOLÚVEIS COMERCIAIS BRASILEIROS. *Química Nova*, v. 36, n. 4, p. 544-548, 2013.
- SANTINATO, R.; OLIVEIRA, L. H.; PEREIRA, E. M. Efeitos do uso de salitre de potássio como fonte de nitrogênio e potássio na adubação química do cafeeiro: Carmo do Paranaíba/MG-1992-1996. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISAS CAFEIRAS, 22., 1996, Águas de Lindóia. *Anais... Águas de Lindóia: SDR/PROCAFÉ/EMBRAPA/ DENAC/CATI*, 1996. p. 180-184.
- SUNARHARUM, W. B.; WILLIAMS, J. D.; SMYTH, H. E. Complexity of coffee flavor: A compositional and sensory perspective. *Food Research International*, v. 62, p. 315-325, 2014.



UTILIZAÇÃO DE ESCOVAS COM RELEVO HELICOIDAL EM UNIDADE DE BENEFICIAMENTO: AVALIAÇÃO DA EFICIÊNCIA DE LIMPEZA E TEMPO DE ESCOVAÇÃO

L.G.P. Carmelo¹, M.D. Ferreira²

(1) Universidade Federal de São Carlos, Rodovia Washington Luís, km 235, SP 310, 13565-905, São Carlos, SP,
gugapaulino@gmail.com

(2) Embrapa Instrumentação, Rua XV de Novembro, 1452, 13560-970, São Carlos, SP,
marcos.david@embrapa.br

Resumo: O presente trabalho teve como objetivo avaliar a eficiência de limpeza e tempo de escovação de novos roletes de escovas com relevo helicoidal aplicados em uma unidade móvel de beneficiamento. Os resultados mostraram que este tipo de escova causa pouca influência na eficiência de limpeza da unidade de beneficiamento, sendo mais eficiente quando utilizada a 150 rpm. As escovas com relevo helicoidal auxiliaram no processo de beneficiamento, diminuindo o tempo total do processo.

Palavras-chave: unidade de beneficiamento, escovação, eficiência de limpeza.

USE OF BRUSHES WITH HELICAL RELIEF ON PACKINGLINE UNIT: EVALUATION OF CLEANING EFFICIENCY AND BRUSHING SPEED

Abstract: The goal of this work was to evaluate the cleaning efficiency and brushing time of new brush rollers with helical relief applied in a mobile packingline unit. According to the results, this brush type causes little effect on cleaning efficiency of the processing unit, being more effective when used at 150 rpm. Brushes with helical relief helped the beneficiation process, decreasing the total process time.

Keywords: packingline, brushing, cleaning efficiency.

1. Introdução

O beneficiamento é uma prática bastante frequente na cadeia produtiva de frutas e hortaliças. Podendo ser realizado no campo ou em unidades de beneficiamento (BRAUNBECK, 2008), para vários produtos é indicado o processo de escovação (FERREIRA, 2008). Durante o beneficiamento, espera-se que a escovação promova uma limpeza eficiente em tempo hábil sem, todavia, ocasionar danos às frutas e hortaliças, como injúrias internas, externas e deformações. Desta forma, o desenvolvimento de tipos e configurações de roletes de escovas de beneficiamento que permitam uma escovação adequada são desejáveis, uma vez que podem ajudar a otimizar esta importante etapa pós-colheita.

Estudo anterior realizado por ATARASSI et. al. (2010) indicou o potencial de utilização de rolos em helicóide para classificação de hortifrúti, com incremento da eficiência do sistema. Todavia, a associação de escovas e helicóides em ciclo triplo, visando não somente a classificação, mas também a limpeza, ainda é pouco explorada, e pode ser uma alternativa para pequenos e médios produtores de frutas e hortaliças. Nos rolos de escovação, a helicóide é confeccionada nas próprias cerdas do rolete de escovação.

Este trabalho teve como objetivo avaliar a eficiência de limpeza e tempo de escovação de roletes de escovas com relevo helicoidal aplicados em uma unidade móvel de beneficiamento.

2. Materiais e Métodos

Para a realização dos ensaios, utilizou-se o protótipo de uma unidade móvel de beneficiamento vertical, que apresenta as etapas de escovação e de classificação por tamanho. A etapa de escovação é composta por 3 módulos de escovas, cada um com 3 roletes em ciclo triplo. A etapa de classificação por tamanho é composta por 2 roletes divergentes (Fig. 1). Durante o beneficiamento dos frutos, estes passam sequencialmente ao longo dos três módulos de escovas e, logo após, são classificados através dos roletes divergentes.

Em cada módulo de escovas, os eixos dos três roletes estão dispostos de forma triangular, onde os dois roletes inferiores funcionam como base entre a qual o fruto se desloca. O eixo superior de cada módulo auxilia na condução e na escovação dos frutos a serem beneficiados. Tradicionalmente, esta unidade de beneficiamento utiliza roletes de escovas tradicionais (sem relevo). Para este trabalho, foram confeccionados roletes de escova com

relevo helicoidal, como demonstrado na figura 1. Com a existência deste relevo, espera-se que o mesmo ajude na adequada condução dos produtos, que podem então avançar para a etapa subsequente do beneficiamento.

Rolos com cerdas com relevo helicoidal foram instalados na unidade, em três módulos com configuração distintas, a seguir: (A) escova com cerdas em relevo helicoidal posicionada em um dos roletes laterais; (B) escovas sem relevo e (C) escova com cerdas em relevo helicoidal no rolete superior (figura 1).

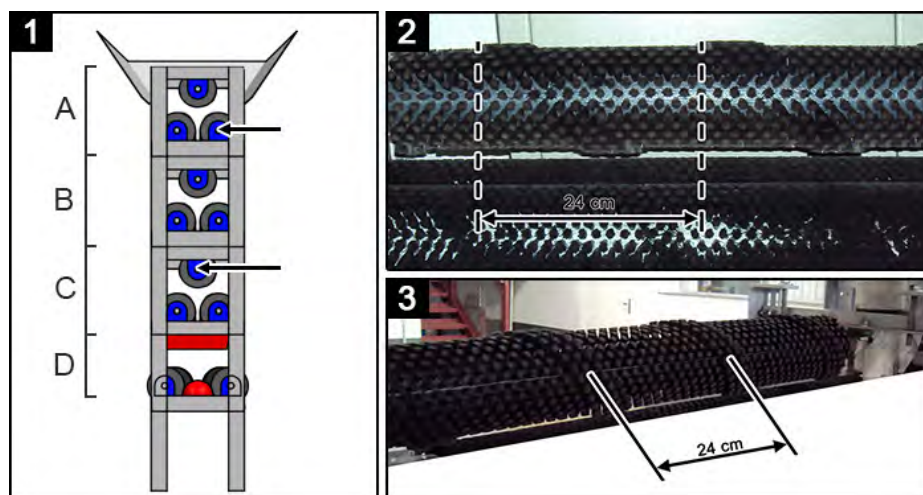


Figura 1. (1) Diagrama esquemático em vista lateral da unidade de beneficiamento vertical, destacados os três módulos de escovas (A, B e C) e os roletes de classificação por tamanho (D); as setas indicam a localização das escovas com cerdas em relevo helicoidal. (2) e (3): detalhe do relevo helicoidal confeccionado nas cerdas do rolete de escovação.

O beneficiamento foi realizado nas seguintes condições: ângulo de inclinação dos roletes em 5,7°, eixo de rotação relativa ajustado em 18,5mm e rotação das escovas em 90 ou 150 rpm. Utilizando-se estes parâmetros, as análises descritas a seguir foram realizadas individualmente para cada módulo de escovas.

2.1. Eficiência de limpeza

Para a avaliação da eficiência de limpeza foi utilizada metodologia adaptada de MAGALHÃES et. al. (2009). Para cada módulo de escovas, 15 esferas de borracha (com diâmetro de 69mm) pintadas com solução de taguá foram submetidas por três vezes à escovação. Após este processo, as esferas foram colocadas, separadamente, em um béquer contendo 500 mL de água destilada e esfregadas com as mãos, para a total deposição do taguá na água. Cada solução de água e taguá teve sua turbidez medida com um Turbidímetro “Hanna HI 93703”. O índice de eficácia de limpeza foi então calculada da seguinte forma:

$$IL = (Tp - Ti) / Tp \quad (1)$$

onde IL é o índice de eficácia de limpeza, Tp é a turbidez da solução de sujeira padrão (em FTU) e Ti é a turbidez da solução da amostra (em FTU).

2.2. Tempo total do processo de escovação

Para aferição do tempo total do processo de escovação, utilizou-se frutos de laranja, de tamanho médio entre 70-80 mm os quais tiveram a tempo total de passagem por um dos módulos de escovass (A, B ou C) medido por de um cronômetro. Foram realizados três ensaios (enumerados de 1 a 3), nos quais utilizou-se 5, 10 e 15 frutos, respectivamente. Os ensaios foram repetidos por três vezes. Quando não observada a escovação de 50% dos frutos em 1 minuto, o conjunto de rolos foi considerado como “não eficiente”.

3. Resultados e Discussão

3.1. Eficiência de limpeza

Os resultados indicam pouca influência das escovas com cerdas com relevo helicoidal na eficiência de limpeza (figura 2). Todavia, nota-se que a utilização da rotação de 150 rpm sempre apresenta maiores médias de eficiência de limpeza, quando comparado com a rotação de 90 rpm para o mesmo módulo de escovas. O conjunto de escovas “C” foi o que apresentou maior média de eficiência de limpeza, em comparação aos demais.

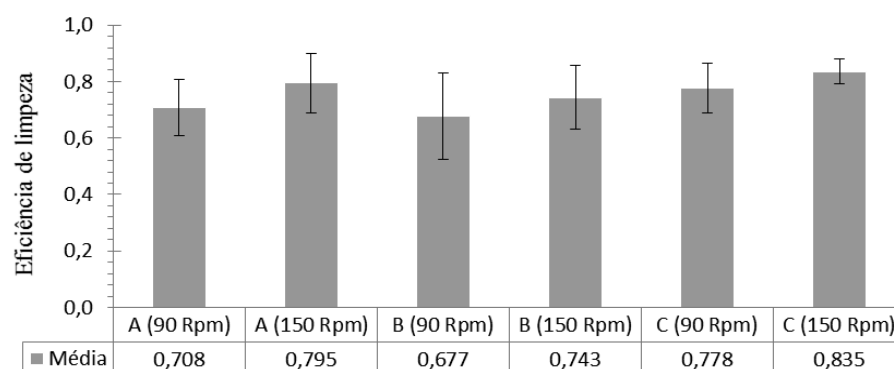


Figura 2. Eficácia de limpeza das esferas submetidas aos diferentes módulos de escovas e diferentes rotações. As barras verticais representam o desvio padrão da média.

3.2. Tempo total do processo de escovação

Na aferição do tempo total do processo de escovação dos frutos de laranja, foi observado que o módulo de escovas “B” apresentou travamento e deslizamento da correia da máquina, sem consequente transmissão da força - efeito da alta compressão que as cerdas das escovas exerceram sobre os frutos, neste módulo de escovas. Desta forma, não foi possível aferir o tempo do processo para este módulo.

O módulo de escovas “A” não realizou a escovação de 50% dos frutos em 1 minuto, sendo considerado como “não eficiente” em todos os ensaios. Para o módulo de escovas “C”, a média do tempo de escovação de todos os ensaios, utilizando-se 90 rpm, foi de 74,6 segundos, ao passo que utilizando-se a rotação de 150 rpm, o tempo médio foi de 39,3 segundos. Desta forma, para o módulo de escovas “C” a utilização da rotação de 150 rpm diminuiu o tempo total de escovação dos frutos em aproximadamente 48%. Para esta rotação, em que os frutos são escovados em um tempo menor, os dados de eficiência de limpeza não indicam grande decréscimo neste importante atributo relacionado à limpeza total dos frutos.

Observa-se também uma tendência na queda do tempo total de escovação com o aumento do número de frutos utilizados. Este fato se deve à própria interação entre os frutos que, quando escovados, “empurram” o fruto subsequente, desta forma aumentando a velocidade da escovação.

4. Conclusões

A utilização das escovas com relevo helicoidal auxiliou no beneficiamento, diminuindo o tempo de escovação sem ocasionar decréscimo na eficiência de limpeza. A utilização da rotação de 150 rpm resultou nas maiores médias de eficiência de limpeza.

Este tipo de escova apresenta-se com potencial de utilização e implementação em unidades de beneficiamento estacionárias e móveis. Novos estudos devem ser conduzidos visando o aprofundamento da técnica.

Agradecimentos

Os autores agradecem a FAPESP processo nº 2010/51155-6 pelo apoio financeiro.

Referências

- ATARASSI, M. E.; FERREIRA, M. D.; BRAUNBECK, O. A.; MORETTI, C. L. Avaliação de classificadora de cilindros divergentes para tomate “Carmen”. *Engenharia Agrícola*, Jaboticabal, v. 30, n. 2, p. 334-345, 2010.
- BRAUNBECK, O. A. Unidades móveis de colheita e beneficiamento de frutas e hortaliças. In: FERREIRA, M.D. (Coord.). *Colheita e beneficiamento de frutas e hortaliças*. São Carlos: Embrapa Instrumentação Agropecuária, 2008. p. 23-45.
- FERREIRA, M. D. Beneficiamento de frutas e hortaliças. In: FERREIRA, M.D. (org.). *Colheita e beneficiamento de frutas e hortaliças*. São Carlos: Embrapa Instrumentação Agropecuária, 2008. p. 47-59.
- MAGALHÃES, A.M.; FERREIRA, M.D.; MORETTI, C.L. Eficácia de limpeza durante o beneficiamento do tomate de mesa. *Ciência Rural*, Santa Maria, v. 39, n.9, pp. 2431-2438, 2009.





DETERMINAÇÃO DE PROPRIEDADES DO SOLO UTILIZANDO ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO PRÓXIMO

A. Segnini¹, W.T.L. da Silva¹, N.L. Aissa¹, P.L. Otaviani-Junior¹, P.P.A. Oliveira²,
L. Martin Neto¹, D.M.B.P. Milori¹

(1) Embrapa Instrumentação, Rua XV de novembro, 1452, 13560-970, São Carlos, SP, alinesegnini@gmail.com, wilson.lopes-silva@embrapa.br, natalia.aissa@outlook.com, pedrootaviani@hotmail.com, ladislau.martin@embrapa.br, debora.milori@embrapa.br

(2) Embrapa Pecuária Sudeste, Rodovia Washington Luiz, Km 234 s/n, 13560-970, São Carlos, SP, patricia.anchao-oliveira@embrapa.br

Resumo: O objetivo deste trabalho foi estimar propriedades do solo utilizando amostras deformadas e indeformadas por Espectroscopia de Infravermelho próximo (NIRS). Técnicas de referência foram utilizadas para a validação dos modelos propostos. O efeito da umidade também foi avaliado em análises espectrais obtidas a partir de amostras indeformadas. As amostras de solo utilizadas são pertencentes a sistemas de pastagens e mata nativa localizados na Embrapa Pecuária Sudeste, em São Carlos. Teores de carbono estimados pelo modelo ajustado pelo método de regressão multivariado (PLS) apresentaram um coeficiente de Pearson $R = 0,87$ e erro médio absoluto relativo de 16%, utilizando amostras moídas e homogeneizadas de solo. As predições da densidade do solo e do teor de areia em amostras indeformadas apresentaram, respectivamente, $R = 0,80$ e $0,94$, ao comparar análises utilizando NIRS, com baixos erros relativos (7 e 4%), mostrando grande potencial da técnica para estas propriedades. A técnica apresenta algumas vantagens como a realização de análises de baixo custo, sem a geração de resíduos e com potencial para portabilidade, além do pouco preparo das amostras, entretanto remete à necessidade de um conjunto de amostras de referência relativamente grande e com valores determinados por métodos precisos e exatos, para construção do modelo de regressão multivariada. Em relação às análises *in situ*, há ainda a necessidade de mais estudos para garantir modelos robustos, principalmente tendo a umidade do solo como atributo a ser considerado.

Palavras-chave: propriedades do solo, região do infravermelho próximo, amostras indeformadas, análise multivariada.

DETERMINATION OF SOIL PROPERTIES USING NEAR INFRARED SPECTROSCOPY

Abstract: The aim of this study was to estimate soil properties using disturbed and undisturbed soil samples using Near Infrared Spectroscopy (NIRS). Reference techniques were used to validate the proposed models. The effect of moisture in the spectral analysis was also evaluated. The study was performed at Southeast Livestock Research Center of Embrapa, located in São Carlos, Brazil. The area covers livestock systems and native forest. Carbon amounts were estimated using multivariate regression (PLS) and presented a Pearson correlation coefficient $R = 0.87$ and mean absolute relative error of 16%, using ground and homogenized soil samples. Predictions of soil bulk density and sand content in undisturbed samples presented, respectively, $R = 0.80$ and 0.94 , when comparing analyzes using NIRS, with low errors (7 and 4%), showing great potential of the technique for these properties. The technique has some advantages such as low cost analyses, minimum residues generation and potential for portability, associated with reduction of sample preparation. There is still a need for more soil samples and reference values obtained with precise and accurate methods. In addition, more studies are necessary taking into account field analyses to ensure robust models, mainly taking soil moisture as an attribute to be considered.

Keywords: soil properties, near infrared region, undisturbed samples, multivariate analysis.

1. Introdução

A busca por novas metodologias, mais rápidas, com custos mais acessíveis, sem a geração de resíduos e com a possibilidade de análise *in situ* tem tornado os métodos espectroscópicos eficazes e com boa resposta de análise, quando comparados com métodos tradicionais da literatura. Quando devidamente calibrados, instrumentos que operam na região do infravermelho próximo (NIR) (700-2500 nm) podem ser utilizados na estimativa de parâmetros intrínsecos ao solo. Resultados promissores mostram que a Espectroscopia de Infravermelho próximo (NIRS) pode ser utilizada em determinações de carbono e nitrogênio no solo (CHANG e LARD, 2002; MADARI et al., 2006), incluindo aplicações em campo (SHEPHERD e WALSH, 2007). Madari et al. (2006) utilizaram NIRS

na determinação quantitativa do carbono total e do nitrogênio em amostras de solos e estimaram o mecanismo de acúmulo de carbono afetado pela dinâmica estrutural do solo em sistemas de manejo convencional e conservacionista e em florestas naturais secundárias. A NIRS também pode ser avaliada na estimativa de parâmetros físicos do solo (SORENSEN e DALSGAARD, 2005), bem como na determinação da densidade do solo (MOREIRA et al., 2009) e na distribuição do tamanho de partícula do solo e agregação (FERRARESI et al., 2012).

Poucos estudos são encontrados na literatura sobre o uso de espectrometria em campo para realizar mensurações das propriedades do solo, principalmente porque o efeito da umidade do solo é um parâmetro que precisa ser avaliado já que este exerce grande influência sobre a reflexão da radiação nas superfícies de solo nas regiões visível (VIS) e NIR do espectro (LOBELL e ASNER, 2002). Com isso, o objetivo deste trabalho foi estimar propriedades do solo utilizando amostras deformadas e indeformadas por NIRS. As propriedades avaliadas foram teores de carbono, argila, areia e silte, e a densidade do solo e técnicas de referência foram utilizadas para a validação dos modelos propostos. O efeito da umidade também foi investigado nas análises espectrais obtidas a partir de amostras indeformadas.

2. Materiais e Métodos

As amostras de solo utilizadas, pertencentes a sistemas de pastagens representativos e destinados à pecuária bovina, e de uma área de vegetação natural, a Mata Atlântica, foram coletadas na Embrapa Pecuária Sudeste, em São Carlos. As texturas desses solos variam de argiloso a arenoso e as profundidades de 0 a 100 cm. Parte das amostras analisadas foram coletadas, secas, homogeneizadas e moídas para passagem em peneira < 0,150 mm (amostras em pó) (Figura 1a). Para a obtenção dos espectros as amostras foram analisadas em espectrômetro de NIR (10000 a 2500nm ou 10000 a 4000 cm^{-1}), com resolução de 16 cm^{-1} e acumulação de 64 varreduras por espectro. Foram obtidos espectros de reflectância, que foram transformados para absorbância. O equipamento de NIRS com reflectância difusa é da Perkin-Elmer, modelo Spectrum 100N. Como técnica de referência, utilizou-se um analisador elementar (CHNS), da Perkin-Elmer, modelo 2400, que analisa a amostra por combustão a seco.

A calibração do modelo de quantificação de carbono em solos por NIRS foi realizada pelo software Spectrum Quant+, adicionando os espectros obtidos por NIRS e os teores de carbono referência, ajustado pela ferramenta estatística PLS (Partial Least Squares). Para isso, foram utilizadas aleatoriamente 65% das amostras (dois terços do total de amostras, $n=240$). O restante, ou seja, 35% das amostras, foram utilizadas para a validação do modelo de regressão multivariada.

Amostras indeformadas foram utilizadas para estimativa de cinco propriedades (silte, argila, areia, densidade e carbono) do solo. As amostras, coletadas em cilindros de alumínio (anéis de kopeck), com 5 cm de diâmetro por 5 cm de altura, foram extraídas nos diferentes sistemas de pastagens e mata, em diferentes profundidades. As duas faces das amostras indeformadas foram analisadas no equipamento de NIRS (faces superior e inferior) (Figura 1b). As faces foram alisadas pelo contato com lixa fina sobre uma superfície plana. Após as análises, 90% do total ($n=50$) foi utilizado para calibração do modelo e 10% para predição. O método da pipeta foi utilizado como referência na determinação de argila, silte e areia do solo e o método do anel volumétrico foi utilizado como referência na determinação da densidade do solo.

Para investigar o efeito da umidade do solo como interferente na medida com NIRS, as mesmas amostras indeformadas foram utilizadas. Após a aquisição de NIRS com as amostras secas (sem a interferência da umidade), as amostras foram umedecidas em 10% da sua massa.

3. Resultados e Discussão

O espectro de NIR é constituído de bandas fracas de acoplamentos e combinações das bandas de vibração de C-H, N-H e O-H que ocorrem na região do infravermelho médio, sendo, por esse motivo, não muito seletivo e pouco utilizado para a interpretação e elucidação de estruturas moleculares (WESTAD et al., 2008). Contudo, a análise multivariada pode ser aplicada e modelos de quantificação podem ser obtidos a partir da NIRS.



Figura 1. Análises de amostras de solos (a) em pó e (b) indeformada em equipamento de NIRS utilizado no experimento (Perkin-Elmer, modelo Spectrum 100N, utilizando o acessório NIRA).

O modelo de calibração de NIRS, para estimativa do carbono no solo, apresentou um coeficiente de correlação $R^2 = 99,98\%$, sendo utilizadas 15 componentes principais (PCs), e duas amostras *outliers* removidas. Os teores de carbono dessas amostras foram determinados previamente pela técnica de referência, com valores de 0,5 a 3,5%. Os valores de carbono estimados pelo modelo de regressão apresentaram um coeficiente de Pearson $R = 0,87$ (p -valor $< 0,05$) e erro médio absoluto relativo de 16% (Figura 2), utilizando cerca de 35% das amostras restantes no modelo.

Os teores de argila, areia, silte, densidade e carbono do solo foram estimados em amostras indeformadas. Os modelos de calibração de NIRS para as 5 propriedades, utilizando cerca de 90% das amostras, apresentaram $R^2 = 99,98\%$, sendo removido um *outlier* e utilizando 15 PCs.

A Tabela 1 apresenta as correlações e erros médios absolutos relativos referentes às estimativas das propriedades avaliadas. As predições da densidade do solo e do teor de areia em amostras indeformadas apresentaram bons coeficientes de Pearson, ao comparar análises utilizando NIRS com as técnicas tradicionais de análises, com baixos erros relativos (Tabela 1), mostrando grande potencial da técnica para estas propriedades.

As outras propriedades investigadas, nas mesmas amostras indeformadas, não apresentaram boas correlações. De uma forma geral, grande parte do erro associado ao silte pode estar no fato desta fração não ser quantificada, e sim, obtida a partir da diferença dos teores de areia e argila. Nossos resultados para silte e argila corroboram com os resultados obtidos por Ferraresi et al. (2012), com correlações baixas. Sorensen e Dalsgaard (2005) avaliaram a potencialidade da NIRS na determinação de argila e outras propriedades do solo, com resultados promissores, principalmente para a fração argila, com erros de predição menores que 5%. Os erros obtidos foram baixos, porém os autores não consideraram amostras indeformadas nas análises das propriedades do solo. A predição do carbono via amostra intacta também apresentou correlação baixa, tendo a necessidade de um conjunto maior de amostras e futuramente a avaliação de solos em campo (*in situ*).

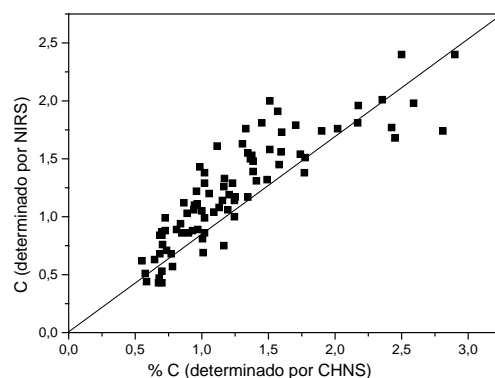


Figura 2. Gráfico da predição de carbono do modelo NIRS.

Tabela 1. Coeficientes de Pearson e erros médios absolutos relativos avaliados em relação às predições de propriedades do solo em amostras indeformadas de solo utilizando NIRS.

Propriedade estimada	Coeficiente de Pearson (R)	Erros médios (%)
Densidade do solo (g cm^{-3})	0,80	7
Areia (g kg^{-1})	0,94	4
Argila (g kg^{-1})	0,63	38
Silte (g kg^{-1})	0,10	>100
Carbono (%)	0,22	15

O efeito da umidade do solo na estimativa da propriedade densidade do solo foi investigado. Foi obtida diferença no valor da densidade estimado de até 25% ao relacionar a amostra indeformada seca e úmida em 10% de sua massa. As diferenças foram maiores em amostras argilosas, entretanto para amostras arenosas, a diferença obtida foi de até 14%.

A Figura 3 compara espectros de amostras secas com os de amostras úmidas em relação à densidade do solo, para três texturas de solos. A partir dos espectros de absorvância, pode-se observar diferença espectral entre amostra úmida e seca, mostrando que a umidade é um atributo que interfere na reflectância espectral e, consequentemente, nas características de absorção. Observa-se que as principais regiões que são interferidas pela umidade estão compreendidas entre 5500 a 4700 cm^{-1} e 7000 e 6500 cm^{-1} . Geralmente, a primeira região descrita anteriormente é usada na determinação da umidade em diferentes matrizes por ser atribuída a ligações do tipo O-H e C-H. Segundo Lobell e Asner (2002), é fundamental que se conheça a relação entre esses parâmetros para que haja ferramentas que auxiliem na minimização do efeito em diferentes tipos de solos. O desenvolvimento de algoritmos operacionais que relacionam propriedades físicas do solo faz com que haja maior proximidade com a medida *in situ*.

4. Conclusões

A partir dos resultados obtidos, a técnica de NIRS confirma o uso para estimar o teor de carbono no solo, bem como mostra grande potencial em análises de amostras indeformadas para parâmetros como densidade e conteúdo de areia. A estimativa da densidade e da areia foi realizada em amostras indeformadas, com o intuito do uso futuro da técnica em análises *in situ*. Há algumas vantagens de se utilizar a NIRS como a realização de análises de baixo custo, sem a geração de resíduos e com potencial para portabilidade, além do pouco preparo das amostras, entretanto remete à necessidade de um conjunto de amostras de referência relativamente grande e com valores determinados por métodos precisos e exatos, para construção do modelo de regressão multivariada. Em relação às análises *in situ*, há ainda a necessidade de mais estudos para garantir modelos robustos, principalmente tendo a umidade do solo como atributo a ser considerado.

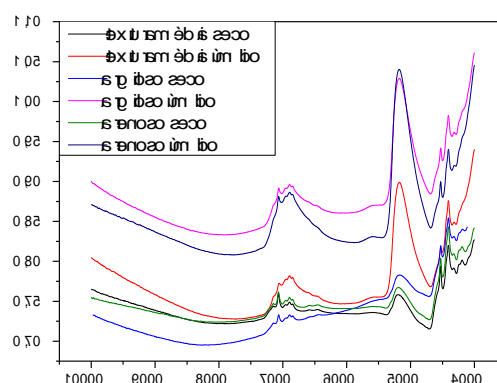


Figura 3. Diferenças espectrais obtidas em amostras indeformadas secas e úmidas, para os três tipos de solos avaliados.

Agradecimentos

Agradecemos ao CNPq (projetos nº 403405/2013 e 479994/2013-7), à Fapesp (projeto nº 2010/09211-6 e CEPOF - projeto nº 2013/07276-1), à CAPES e à Embrapa (projetos nº 03.11.09.013.00.00 e 04.11.10.004.00.06.02) pelo apoio financeiro. Também agradecemos à Rede Pecus e à Embrapa Pecuária Sudeste pelo auxílio com a área experimental e algumas análises de solos.

Referências

- CHANG, C.W.; LAIRD, D.A. Near-infrared reflectance spectroscopic analysis of soil C and N. *Soil Science*, v. 167, n.2, p.110-116, 2002.
- Ferraresi, T.M.; Silva, W.T.L.; Martin-Neto, L.; Silveira P.M.; Madari, B.E. Infrared spectroscopy in determination of soil texture. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, v. 36, p. 1769-1777, 2002.
- Lobell, D. B.; Asner, G. P. Moisture Effects on Soil Reflectance. *Soil Science Society of America Journal*, v. 66, p. 722-727, 2002.
- Madari, B.E.; Reeves III, J.B.; Machado, P.L.O.A.; Guimarães, C.M.; Torres, E.; McCarty, G.W. Mid- and near-infrared spectroscopic assessment of soil compositional parameters and structural indices in two Ferralsols. *Geoderma*, v. 136, p.245-259, 2006.
- Moreira, C.S.; Brunet, D.; Verneyre, L.; Sa, S.M.O.; Galdos, M.V.; Cerri, C.C.; Bernoux, M. Near infrared spectroscopy for soil bulk density assessment. *European Journal of Soil Science* v. 60, p. 785-791, 2009.
- Shepherd, K.D., Walsh, M.G. Infrared spectroscopy – enabling an evidence – based diagnostic surveillance approach to agricultural and environmental management in developing countries. *Near Infrared Spectroscopy*, v. 15, p.1-19, 2007.
- Sørensen, L. K.; Dalsgaard, S. Determination of Clay and Other Soil Properties by Near Infrared Spectroscopy. *Soil Science Society of America Journal*, v.69, n.1, p. 159-167, 2005.
- WESTAD, F.; SCHMIDT, A.; KERMIT, M. Incorporating band-assignment in near infrared spectroscopy regression models. *Journal of Near Infrared Spectroscopy*, v. 16, p. 265-273, 2008.



DESENVOLVIMENTO E APLICAÇÃO DE PULSOS FORMATADOS PARA RMN-DT

R.H.S. Garcia¹, L.A. Colnago², A. Tannús³

(1) Instituto de Química de São Carlos, IQSC/USP, Avenida Trabalhador São-Carlense, 400, 13566-690, São Carlos, SP, rodrigogarciaquimico@yahoo.com.br

(2) Embrapa Instrumentação, Rua XV de Novembro, 1452, 13560-970, São Carlos, SP, luiz.colnago@embrapa.br

(3) Instituto de Física de São Carlos, IFSC/USP, Avenida Trabalhador São-Carlense, 400, 13566-690, São Carlos, SP, goiano@if.sc.usp.br

Resumo: A ressonância magnética nuclear (RMN) no domínio do tempo (RMN-DT) vem tendo um grande avanço nos últimos anos na análise quantitativa e qualitativa de amostras líquidas ou dos líquidos em amostras heterogêneas. No entanto, a RMN-DT é raramente usada para a análise de materiais sólidos. A limitação é o tempo de decaimento do sinal de RMN dos materiais sólidos em torno de 20 μ s, que ocorre durante o tempo morto do espectrômetro. Neste trabalho estudamos o uso de pulsos formatados, utilizando modulação senoidal e sinc que reduziu o tempo morto de 15 para 5 μ s. Com esses pulsos foi possível caracterizar amostras sólidas e monitor reações de polimerização.

Palavras-chave: RMN-DT, tempo morto, pulso formatado.

DEVELOPMENT AND APPLICATION OF PULSE FORMATTED FOR TIME-DOMAIN NMR

Abstract: Time domain Nuclear magnetic resonance (TD-NMR) has been widely used in quantitative and qualitative analysis of liquid samples or liquids in heterogeneous samples. Nevertheless, the TD-NMR is rarely used in the analysis of solid materials. The limitation is the very short decay time, less the 20 μ s, that happens during the spectrometer dead time. In this work we have studied the use of shaped pulses, using sine and sinc modulation that reduces the dead time from 15 to about 5 μ s. With these pulses it was possible to characterize solid samples and monitor polymerization reactions.

Keywords: TD-NMR, dead time, shaped pulse

1. Introdução

A espectroscopia por RMN se divide em duas classes: a RMN em alta resolução em alto campo, cuja principal aplicação é a elucidação estrutural e a RMN de baixa resolução ou baixo campo, ou RMN no domínio do tempo (RMN-DT), que é usada principalmente em análise quantitativa e qualitativa de amostras heterogêneas. Uma das principais vantagens da RMN-DT é o baixo custo do espectrômetro. Uma das limitações da RMN-DT é a dificuldade de analisar amostras sólidas, porque o sinal dos componentes sólidos, que tem um tempo de relaxação transversal muito curto, desaparece durante o tempo morto do equipamento (1). O tempo morto é o tempo entre a excitação da amostra, com um pulso de radiofrequência de centenas de Watts e o início da aquisição do sinal de RMN, sem distorções instrumentais (Figura 1). Nos aparelhos comerciais de alta qualidade esse tempo morto está acima de 10 μ s, que é um tempo muito longo para medidas quantitativas das substâncias ou matérias sólidas (2).

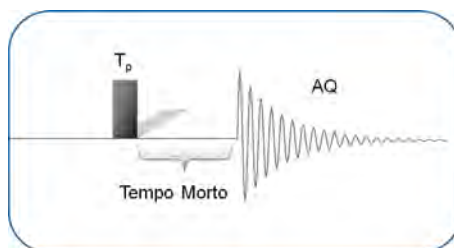


Figura 1. Diagrama de um experimento de RMN pulsado, com um pulso de duração T_p , seguido por um tempo morto e a aquisição do sinal (AQ).

Assim, para reduzir o tempo morto do nosso espectrômetro de RMN de 15 para 5 μ s, avaliou-se o uso de pulsos formatados e seu uso na análise de materiais poliméricos, alimentos sólidos entre muitas outras aplicações. Um exemplo da potencialidade do uso desta técnica é o acompanhamento do tempo de cura em resinas, inclusive com aplicações em matérias, biomateriais entre outras aplicações. Através da RMN é possível acompanhar a reação de polimerização, tanto do ponto de vista cinético, quanto no que diz respeito a variações na mobilidade das cadeias, e interações entre elas. A cinética da reação pode ser acompanhada pelo monitoramento do sinal de RMN com o tempo, em geral o sinal de FID, que tende a diminuir com o consumo dos reagentes e solidificação do material. Já a mobilidade das cadeias, a formação de ligações intercruzadas, e uma consequente alteração nas interações intra e intermoleculares, podem ser acompanhadas pelo monitoramento dos tempos de relaxação T_1 e T_2 , ou sinal de eco-sólido, que está diretamente relacionado à mobilidade dos núcleos (3).

2. Materiais e Métodos

2.1 Equipamentos e magneto utilizado

O espectrômetro de RMN foi baseado em um console Apollo da Tecmag®, o amplificador será o modelo AMT-3205 da Herley Medical Products e o pré-amplificador da Miteq® 1114 – SMA. O magneto e sonda utilizados foram de um espectrômetro Oxford, que consiste de um ímã permanente $B_0=0.54$ T ($^1\text{H} = 23,25$ MHz).

2.2 Gerações das sequências e tratamento dos resultados

O programa NT-NMR (Tecmag) foi usado tanto para a geração dos pulsos formatados quanto para o processamento dos sinais de RMN. Foram utilizados pulsos retangulares (convencional) e pulso modulados com função seno ($f(x)=\text{sen}(x)$), Sinc ($f(x)=\text{sen}(x)/x$), Reta-sine (pulso retangular com o decaimento $f(x)=\text{sen}(x)$) e Reta-sinc (pulso retangular com o decaimento $f(x)=\text{sen}(x)/x$). Os sinais de RMN foram adquiridos com quatro varreduras, com 2048 pontos, largura espectral de 1 MHz, dwell time de 1 μ s, e tempo de repetição de 5s. Os pulsos de 90 graus foram de 11, 18, 30, 14 e 22 μ s de para os pulsos retangular, Seno (sine), Sinc, reta-sine e reta-sinc, respectivamente.

3. Resultados e Discussão

Na figura 2 A e B estão os sinais das distorções instrumentais logo após o pulso, que causam o tempo morto do espectrômetro. Na figura 2A estão os sinais para os pulsos retangular, seno (sine) e Sinc. Nesta figura pode-se ver que o pulso retangular só estabiliza em zero após cerca de 15 μ s, após o pulso. Já para os pulsos formatados, Sine e Sinc, esse tempo é de cerca de 8 μ s, que representa uma redução de 50% do tempo morto do espectrômetro. Na figura 2B estão os sinais dos pulsos retangular, reta-sine e reta-sinc. Assim como na figura 2A, os pulsos formatados tiveram um tempo morto de 8 μ s. A vantagem desses pulsos reta-sine ou reta sinc é que tem uma maior banda de excitação que os pulsos sine e sinc. E por isso são os mais indicados para as análises de materiais sólidos.

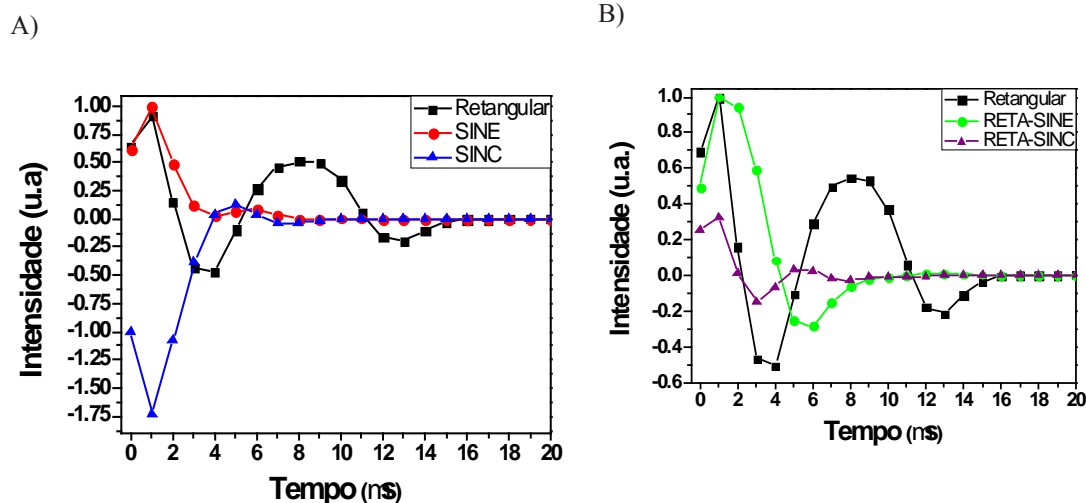


Figura 2. Sinais observado no espectrômetro de RMN relativo ao tempo morto utilizando a) pulso retangular, SINE e SINC, B) retangular, RETA-SINE e RETA-SINC.

Na figura 3 está os 100 μ s iniciais do decaimento do sinal de RMN (FID) de uma semente de soja. O sinal em preto foi obtido com um pulso retangular, onde pode-se ver que o decaimento do sinal só é observado a partir de 15 μ s. Neste caso apenas um pequeno sinal de decaimento rápido, relativo aos componentes sólido da semente de soja (proteínas e carboidratos) podem ser observado. O sinal com decaimento longo é devido ao óleo que está na forma líquida. Já com o pulso reta-sinc, pode-se detectar o sinal de RMN da soja (linha vermelha) em cerca

de 5 μ s. Neste sinal pode-se ver que o sinal de decaimento rápido é muito mais intenso do que no caso do pulso retangular, o que permite obter informação sobre os componentes sólidos da semente (3-4).

Com esse resultado foi demonstrado que é possível a utilização de pulsos formatados em ressonância magnética nuclear de baixo campo (RMN-DT), para medida dos componentes sólidos. Portanto o uso de pulsos formatado permite diversificar as aplicações da RMN-DT na caracterização de amostras heterogênicas para medida da razão sólido/liquido, do grau de mobilidade molecular entre outras aplicações.

4. Conclusões

Com base nos resultados apresentados, ficou evidente que a utilização de pulsos formatados proporciona uma diminuição no tempo morto do espectrômetro, o que abre um grande campo de aplicação para o método. A vantagem desses pulsos é que permitiram a redução do tempo morto sem a necessidade de alteração na eletrônica do espectrômetro. Assim, mesmo com um espectrômetro convencional foi possível observar sinais dos componentes sólidos de amostras heterogêneas e até mesmo monitorar reações de polimerização.

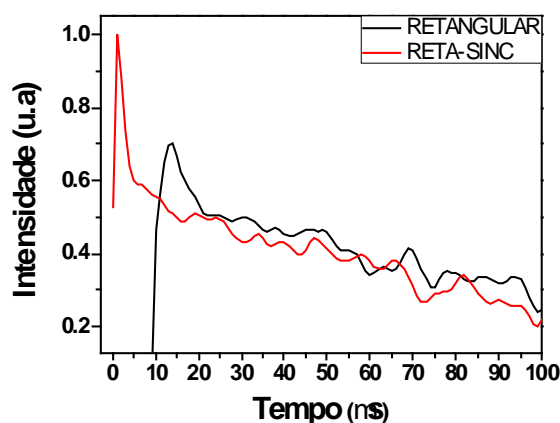


Figura 3. Sinais de RMN (FID) obtido de uma semente de soja com pulso retangular (preto) e reta-sinc (vermelho).

Agradecimentos

CNPq, Embrapa Instrumentação, Instituto de Química de São Carlos. Projeto: 830208/2011-9.

Referências

- GERALDES, C.F.G.C.; GIL, V.M.S.; Ressonância Magnética Nuclear – Fundamentos, métodos e aplicações.; 1^o ed.; 1987.
- Colnago, L.A.; Andrade, F. D.; Souza A.A.; etc.; Why is Inline NMR Rarely Used as Industrial Sensor? Challenges and Opportunities.; Chem. Eng. Technol 37.; n° 2.; 191-203.; 2014.
- Levitt, M.H.; Spin Dynamics: Basic of Nuclear Magnetic Resonance.; ed. 02.; John Wiley and Sons.; Chichester.; 2009.
- Ernst, R.R.; Bodenhausen, G.; Principles of Nuclear Magnetic Resonance in one and two Dimensions.; Clarendon Press.; Oxford 1990.





ANÁLISE COMPARATIVA ENTRE SONDAS MULTIPARAMÉTRICAS PARA AVALIAÇÃO DA QUALIDADE DA ÁGUA PARA FINS AGROAMBIENTAIS

L.M.S. Sales¹, R.B. Prado², A.O. Gonçalves²

(1) Centro Federal de Educação Tecnológica Celso Suckow da Fonseca, CEFET/RJ, Avenida Maracanã, 229, 20271-110, Rio de Janeiro, RJ, lucassantossales@globocom

(2) Embrapa Solos, Rua Jardim Botânico, 1024, 22460-000, Rio de Janeiro, RJ, rachel.prado@embrapa.br, alexandre.ortega@embrapa.br

Resumo: Perante a situação atual de degradação dos corpos hídricos, principalmente nas áreas mais populosas do país, fica evidente a necessidade de um monitoramento eficaz da qualidade das águas dos rios, lagos e outros, que no presente estudo está conectado aos impactos das atividades antrópicas, com destaque às agropecuárias na qualidade da água. Neste sentido, as sondas multiparamétricas tem grande aplicação, uma vez que podem ser instaladas em campo permitindo um monitoramento contínuo e eficaz, poupando-se tempo e recursos. Visando contribuir na identificação da sonda mais adequada para o tipo de monitoramento que se pretende e recursos disponíveis, foi proposto o presente estudo, que tem por objetivo fazer um levantamento e análise comparativa das sondas multiparamétricas para avaliação da qualidade da água disponíveis no mercado. Destaca-se que há uma escassez de trabalhos publicados na literatura que façam este tipo de análise. Especificamente foi feita uma análise comparativa para as principais sondas disponíveis no mercado em relação à quantidade de parâmetros que analisam, o seu custo-benefício, as oportunidades de assistências técnicas no Brasil em relação a cada uma delas, a capacidade de comunicação não só com programas específicos, mas também com *dataloggers* (coletores de dados), alimentação energética das sondas, a facilidade de manutenção e calibração, dentre outros fatores. Os resultados mostram os parâmetros mais usados no monitoramento da qualidade da água, as vantagens e desvantagens em se utilizar sondas multiparamétricas e os principais cuidados que se devem tomar quando se está utilizando estas sondas.

Palavras-chave: sondas multiparamétricas, monitoramento, qualidade da água, custo-benefício.

COMPARATIVE ANALYSIS OF MULTIPARAMETER PROBES TO ASSESSMENT OF WATER QUALITY TOWARD AGRICULTURE AND ENVIRONMENTAL PURPOSES

Abstract: Attentive to the current situation of degradation of water bodies, especially in the most populated areas, it is evidential necessary an effective monitoring of water quality in the rivers, lakes and other, which in this study is related to the impacts of human activities emphasizing agricultural water quality. In this regard, multiparameter probes have a wide application since it can be installed in the environmental field allowing continuous and effective monitoring, which saves time and funds. This paper intent to contribute identifying the suitable probe for the desired monitoring and available funds, and it also aims to survey and do a comparative analysis of the multiparameter probes to evaluate the water quality available on the market. It is noteworthy that there is not a lot of published literature that makes this type of analysis. Specifically, was made a comparative analysis with some probes available on the market aiming the capacity of parameters to be sampled, cost-effectiveness, technical assistance assessment in Brazil, communicate not only using specific programs, but also with data loggers, type of power supply, easiness maintenance and calibration, among others. Results show that most used parameters in the water quality monitoring, advantages and disadvantages of using multiparameter probes and the ones most-used in agro-environmental studies, but also the carefulness care while using these probes.

Keywords: multiparameter probes, monitoring, water quality, cost-effective.

1. Introdução

Diversos são os fatores que levam a deterioração da qualidade da água podendo ser suas fontes classificadas em pontuais e difusas. As fontes pontuais correspondem, essencialmente, aos efluentes domésticos e industriais, já as difusas incluem os resíduos provindos principalmente da agricultura (fertilizantes, herbicidas, inseticidas, fungicidas, entre outros). Este tipo de poluição pode ser intensificado devido à irrigação, à compactação do solo derivada da mecanização, ao desflorestamento (inclusive de mata ciliar), à ausência de práticas conservacionistas do solo, aos processos erosivos, além da interferência de fatores naturais (geologia, geomorfologia,

declividade, pedologia, forma e densidade de drenagem da bacia hidrográfica, regime de chuvas, permeabilidade do solo e outros). A situação parece grave visto existirem estimativas (LOAGUE et al., 1998) de que, aproximadamente, de 30 a 50% dos solos da Terra estejam afetados por poluentes provindos de fontes difusas os quais atingem os cursos d'água gradativamente (PRADO, 2004).

Para acompanhar o processo de degradação da qualidade da água e propor medidas mitigadoras, é necessário um monitoramento a fim de obter informações qualitativas a respeito das características físicas, químicas e biológicas da água, via amostragens dos corpos d'água (SANDERS et al., 1983). Para que seja estabelecido, primeiramente é preciso estar claro o objetivo, selecionando assim os parâmetros adequados.

Os parâmetros se relacionam às diversas substâncias e características existentes na água, que são necessárias para a existência dos seres vivos, mas que em excesso devido às fontes de poluição pontual e difusa podem se tornar prejudiciais ao meio ambiente, fauna aquática e humanos (PARRON et al., 2011).

Como o monitoramento costuma ser trabalhoso despendendo tempo, deslocamento e custo elevado das análises laboratoriais, o mercado internacional e nacional disponibilizam variados tipos e fabricantes de sondas que facilitam o monitoramento. Estas aceitam diversos sensores e a possibilidade de análise *in situ* de muitos parâmetros de qualidade da água, dos mais simples, como a temperatura da água, aos mais sofisticados, como a ficoeritrina existente nas cianobactérias, evitando deslocamento e análises laboratoriais, bem como permitindo a obtenção de dados em tempo real. Apesar desta variedade de sensores os principais parâmetros utilizados na análise qualitativa da água são a temperatura, o pH, a turbidez, o oxigênio dissolvido na água, a condutividade elétrica (CE), os sólidos totais dissolvidos (STD) e a salinidade.

No entanto, ao se optar por uma sonda multiparamétrica, é preciso verificar fatores como: o número de parâmetros passíveis de serem analisados, custo-benefício, disponibilidade de assistência técnica no Brasil, permitir a comunicação de dados não apenas com programas específicos, mas também com *dataloggers* (coletores de dados), formas de alimentação elétrica, facilidade de manutenção e calibração, dentre outros fatores.

Os objetivos do presente estudo foram levantar as informações técnicas de sondas multiparamétricas de avaliação de qualidade da água e compará-las visando contribuir com a escolha do equipamento mais adequado ao tipo de monitoramento pretendido e recursos disponíveis.

2. Materiais e Métodos

Realizou-se um levantamento bibliográfico na base Scopus de quais sondas multiparamétricas tem sido mais utilizadas em trabalhos científicos com aplicação na agricultura e meio ambiente e percebeu-se a pouca disponibilidade de trabalhos relatando essas sondas. Apesar da existência de trabalhos citando as sondas poucos ou nenhum faziam a comparação entre elas.

Os fatores utilizados na comparação foram: Capacidade de adição de sensores e consequentemente de parâmetros, o custos de aquisição, a forma de alimentação elétrica, a capacidade de comunicação com *dataloggers* (coletores de dados), a capacidade de telemetria, a possibilidade de assistência técnica no Brasil e vantagens e desvantagens específicas.

Contataram-se empresas fornecedoras em busca de valores para suas respectivas sondas tendo como configuração básica os principais parâmetros da análise qualitativa da água: pH, turbidez, temperatura, oxigênio dissolvido, CE, STD e salinidade.

Compararam-se as sondas dos seguintes fabricantes: Hydrolab (Ott); YSI; Teledyne ISCO; Onset; Intellitectwater.

3. Resultados e Discussão

As sondas analisadas são capazes de avaliar os seguintes parâmetros: temperatura, turbidez, pH, oxigênio dissolvido (óptico e polarográfico), nível e profundidade, potencial redox do oxigênio (ORP), condutividade, salinidade, resistência, sólidos totais dissolvidos (STD), sólidos totais suspensos (STS), gases totais dissolvidos (GTD), nitrato, amônia, cloreto, algas totais (clorofila+algas verdes e azuis)-ficocianinas e ficoeritrinas, clorofila, ficoeritrina e ficocianina presentes nas ciano bactérias, matéria orgânica dissolvida por fluorescência (fDOM), rodamina, luz ambiente, vazão, pressão e cor. Na tabela 1 se observa a relação de parâmetros analisados *in situ*, para cada sonda. Embora exista essa amplitude de escolha de parâmetros, os principais utilizados atualmente para a análise qualitativa da água são a temperatura, o pH, a turbidez, o oxigênio dissolvido na água, a condutividade elétrica (CE), os sólidos totais dissolvidos (STD) e a salinidade.

A sonda 2 trata-se de uma sonda mais simples, por não fazer a leitura de muitos parâmetros, porém tem a capacidade de leitura de todos os principais parâmetros utilizados na análise da qualidade da água, já a sonda 6 trata-se de uma sonda mais robusta e exige instalação diferenciada.

Por fim, na tabela 2, é possível verificar a comparação dos custos das diversas sondas, sem identificação dos fornecedores. Para esta análise comparativa do orçamento, considerou-se a leitura dos seguintes parâmetros: pH, turbidez, temperatura, oxigênio dissolvido, CE, STD e salinidade.

Tabela 1. Parâmetros analisados pelas sondas.

Parâmetros	Sonda					
	1	2	3	4	5	6
Temperatura, turbidez, pH	P	P	P	P	P	P
Oxigênio dissolvido (Óptico)	P	I	P	P	P	I
Oxigênio dissolvido (polarográfico)	P	P	I	I	I	P
Nível e profundidade	(0-100m)	(0-100m)	(0-100m)	(0-15m)	I	I
ORP, Condutividade	P	P	P	P	P	P
Salinidade, STD	P	P	P	P	P	I
STD	P	P	P	P	P	I
STS	I	I	P	I	I	I
GTD	P	I	I	I	I	I
Nitrato	P	I	P	I	I	P
Amônia	P	I	P	I	I	P
Cloreto	P	I	P	I	I	I
Fluoreto	I	I	I	I	I	P
Algas totais	I	I	P	I	I	I
Clorofila	P	I	I	I	I	I
Ficoeritrina	P	I	I	I	I	I
Ficocianina	P	I	I	I	I	I
fDOM	I	I	P	I	I	I
Rodamina	P	I	I	I	I	I
Luz ambiente	P	I	I	I	I	I
Vazão	I	I	I	I	I	P
Pressão	I	I	I	I	I	P
Cor	I	I	I	I	I	P

Nota: "P" significa que a sonda tem a possibilidade da leitura daquele parâmetro e "I" que é impossível à ela ler aquele respectivo parâmetro; No caso do parâmetro "Nível e profundidade" foi colocado somente a amplitude possível da sonda ou a impossibilidade dela em ler o parâmetro.

Tabela 2. Estimativa de custos das sondas analisadas.

	Sonda 1	Sonda 2	Sonda 3	Sonda 4	Sonda 5	Sonda 6
Valor	50.714	31.090	31.182	29.055	36.120	65.000
Data do orçamento	26/08/2014	01/09/2014	03/09/2014	03/09/2014	03/09/2014	04/09/2014

Os valores se encontram em reais e se referem a estimativas e dados de câmbio do dia.

Devido aos altos valores, deixá-las em operação em local que possam ser avariadas ou danificadas é um risco a ser considerado. Para minimizá-lo é aconselhável, então, que sejam montadas em local seguro e com os devidos cuidados de instalação ou até mesmo que as leituras sejam feitas somente em épocas pré-estabelecidas.

As sondas 1, 2, 3, 5 e 6 possuem a possibilidade de assistências técnicas em território brasileiro já a sonda 4 não tem essa possibilidade e assim em caso de dano é necessário enviá-la ao fabricante para o reparo técnico. As sondas 1, 2, 3, 4 e 6 permitem a coleta e transmissão de dados via telemetria.

Os sensores de pH, condutividade e temperatura tem valores mais confiáveis no longo prazo, porém nos que medem íons a variação é maior e por isso devem ser calibrados constantemente.

Com exceção das sondas 4 e 6, as demais se energizam com 12 Volts com possibilidade de conexão com adaptadores AC de 110~220 V, baterias, cabos SDI12 e/ou pilhas. Nas sondas 1, 2, 3 e 5 os dados podem ser descarregados por meio de conexão SDI12 em *dataloggers* (coletores de dados) enquanto que nas sondas 4 e 6 somente por meio de computador pessoal com *software* específico ou com equipamentos para esta finalidade adquiridos junto ao fabricante.

4. Conclusões

As sondas apresentam entre si diferenças de tamanhos, de implantação, capacidade de leitura de determinados parâmetros e também de custos. Os parâmetros mais comumente analisados são: Temperatura, pH, turbidez, oxigênio dissolvido na água, condutividade elétrica, sólidos totais dissolvidos e a salinidade.

As vantagens de se utilizar sondas multiparamétricas são o fato delas terem uma leitura direta dos parâmetros sem necessidade de análises laboratoriais e as possibilidades de registro de dados em locais por um grande período de tempo. As desvantagens são: calibrações que dependendo do sensor e da sonda podem ser pouco amigável para usuários não avançados, dificuldades práticas em se instalar as sondas em rios e lagos para monitoramento contínuo, risco de danos por vandalismo e enxurradas.

Os principais cuidados a serem levados em conta ao se optar por utilizar sondas multiparamétricas para avaliar a qualidade da água para fins agroambientais são: O cuidado ao se transportar a sonda, a calibração adequada seguindo o recomendado pelo fabricante e a escolha do local a se instalar a sonda.

Agradecimentos

Agradecemos a parceria entre a Embrapa Solos e as Universidades alemãs de Jena, Leipzig e Colonia entre 2010 e 2013 que permitiu a aquisição de uma sonda multiparamétrica para avaliar a qualidade da água na bacia Guapi Macacu no estado do Rio de Janeiro. Agradecemos também ao Prof. Dr. Geraldo Roberto Carvalho Cernicchiaro.

Referências

- LOAGUE K.; CORWIN, D.L.; ELLSWORTH, T. R. The challenge of predicting nonpoint source pollution. In: Environmental Science e Technology, p. 130-133, 1998
- PARRON, L. M.; MUNIZ, D. H. F.; PEREIRA, C. M. Manual de procedimentos de amostragem e análise físico-química de água. Colombo: Embrapa Florestas, 2011. (Embrapa Florestas. Documentos, 232).
- PRADO, R. B. Geotecnologias aplicadas à análise espaço temporal do uso e cobertura da terra e qualidade da água do reservatório de Barra Bonita, SP, como suporte à gestão de recursos hídricos. Tese (Doutorado). Centro de Recursos Hídricos e Ecologia Aplicada, Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, p. 172, 2004.
- SANDERS, T.G.; WARD, R.C.; LOFTIS, J.C.; STEELE, T.D.; ADRIAN, D.D.; YERJEVICH, V. Design of Networks for Monitoring Water Quality. In: Water Resources Publications, Colorado, 1983.



SISTEMA AGRITEMPO: REDE DE INOVAÇÃO EM AGROMETEOROLOGIA

*M.D. Bambini¹, A. Luchiari-Junior¹, A.F. Otavian¹, L.V. Koenigkan¹, A.M.H. Ávila²,
S.R.M. Evangelista¹, E.D. Assad¹, L.A.S. Romani¹*

(1) Embrapa Informática Agropecuária, Av. André Tosello, 209, 13083-886, Campinas, SP,
martha.bambini@embrapa.br, ariovaldo.luchiari@embrapa.br, adriano.otavian@embrapa.br,
luciano.vieira@embrapa.br, silvio.evangelista@embrapa.br, eduardo.assad@embrapa.br,
luciana.romani@embrapa.br

(2) Centro de Pesquisas Meteorológicas e Climáticas Aplicadas à Agricultura, CEPAGRI/UNICAMP,
Av. André Tosello, 209, 13083-970, Campinas, SP, avila@cpa.unicamp.br

Resumo: O Sistema de Monitoramento Agrometeorológico (Agritempo) consiste em uma importante inovação de produto e de processo no campo da agrometeorologia. Este sistema concentra uma rede em três dimensões: uma rede física de sensores; uma rede de Tecnologia de Informação e Comunicação que permite captar os dados dos sensores e armazená-los em uma base de dados, acessível via Internet; e uma rede formada por instituições e indivíduos que compartilham dados e conhecimentos visando fortalecer a base de dados do Agritempo. Em 2014 foi lançado o sistema Agritempo 2.0, utilizando-se de uma plataforma computacional mais moderna e interativa adaptada aos conceitos da web 2.0. Este trabalho descreve como esta rede tridimensional se estrutura, envolvendo a coleta e o processamento de dados, a forma como os mesmos são disponibilizados na web e descreve os produtos do Agritempo que podem ser acessados via Internet por vários públicos tais como: técnicos do Governo, agentes da extensão rural, cooperativas e associações, e produtores.

Palavras-chave: monitoramento e previsão do tempo, rede de sensores, estações meteorológicas de superfície, análise de risco climático

AGRITEMPO SYSTEM: INNOVATION NETWORK IN AGROMETEOROLOGY

Abstract: The Agrometeorological Monitoring System (Agritempo) is an important product and process innovation in the field of agrometeorology. This system focuses a network in three dimensions: a physical array of sensors; a network of Information and Communication Technology that captures sensor data and stores them in a database, accessible via the Internet; and a network of institutions and individuals that share data and knowledge in order to strengthen the database Agritempo. The system was launched in 2002 and in 2014 the second version of the system was launched - Agritempo 2.0, using a more modern and interactive computing platform adapted to the concepts of Web 2.0. This paper describes how this three-dimensional network is structured, involving the collection and processing of data, how they are made available on the web and describes Agritempo products that can be accessed via the Internet by various audiences such as: Government technicians, rural extension agents, cooperatives and associations, and farmers.

Keywords: monitoring and weather forecasting, sensors network, surface meteorological stations, climatic risk analysis.

1. Introdução

O campo científico da Meteorologia efetua um estudo interdisciplinar da atmosfera relacionado aos processos que envolvem a observação das condições atmosféricas (o que popularmente se costuma chamar de “tempo”) bem como a previsão de condições futuras. Os fenômenos meteorológicos são condições observáveis que podem ser explicadas por intermédio do estudo de diversas variáveis atmosféricas como temperatura, pressão, vapor de água, entre outras.

A agricultura é uma das atividades econômicas mais dependente das condições do tempo e do clima. Várias práticas agrícolas como o preparo do solo, a semeadura, a adubação, a irrigação, as pulverizações, a colheita – entre outras – dependem fortemente dos elementos do clima. Assim, o uso de informações meteorológicas e climáticas é fundamental para apoiar os processos de decisão de manejo ao nível da propriedade. Bases de dados organizadas e confiáveis são importantes para o monitoramento de riscos climáticos associados ao crédito e ao seguro rural bem como para o desenvolvimento de estudos e pesquisas em agrometeorologia visando gerar novos conhecimentos que possam prover soluções para problemas enfrentados pela agricultura.

A Meteorologia é uma ciência extremamente dependente de observações de campo para seu desenvolvimento e evolução. As chamadas redes de observação meteorológicas são formadas por instrumentos de medição de variáveis atmosféricas com especial destaque para temperatura e chuva. Outra importante fonte de informação meteorológica são sensores remotos que captam informações geradas por satélites sobre temperatura de superfície, chuvas, estado da vegetação, entre outros.

Os desenvolvimentos da Tecnologia de Informação e Comunicação, empreendidos a partir da década de 1950 foram essenciais para que se pudesse coletar, armazenar e manipular todos estes tipos de dados a fim de gerar produtos agrometeorológicos cada vez mais sofisticados, como a própria previsão numérica do tempo.

Este trabalho descreve a experiência da Embrapa Informática Agropecuária, do Centro de Pesquisas Meteorológicas e Climáticas Aplicadas à Agricultura (Cepagri) da Universidade Estadual de Campinas (Unicamp) e seus parceiros no desenvolvimento da 2ª versão do Sistema de Monitoramento Agrometeorológico (Agritempo), que oferece gratuitamente, via Internet, dados e informações agrometeorológicas para todo o território brasileiro. A rede de sensores e a infraestrutura de Tecnologia de Informação e Comunicação (TIC) utilizadas para a geração das funcionalidades do sistema e seu funcionamento são apresentadas na Seção 2. A Seção 3 descreve os produtos agrometeorológicos oferecidos e as características da versão 2 do sistema Agritempo. Finalmente, a Seção 4 apresenta as conclusões do trabalho.

2. Métodos

O sistema Agritempo é alimentado por dados provenientes de mais de 1400 estações meteorológicas de superfície, convencionais e automáticas distribuídas pelo Brasil. Os dados são transmitidos, via internet por *File Transfer Protocol* (FTP) e correio eletrônico. Como as estações de superfície estão mais concentradas na parte longitudinal leste do Brasil, a complementariedade das informações é feita com imagens de satélites obtidas da NASA proveniente da *Tropical Rain Meteorological Mission* (TRMM) versão 7.0, que provê dados de 11.332 pontos de grade que são convertidos no Agritempo nas denominadas estações virtuais, em que os dados de temperatura são estimados a partir das estações de superfície reais mais próximas. Esses dados também são utilizados para preenchimento de dados faltantes de chuva. O conjunto de todos os dados é consistido para identificar dados não confiáveis. O processamento e interpolação dos dados são feitos utilizando-se o método de krigagem ordinária disponível no software R.

A Figura 1(a) mostra a rede de estações meteorológicas que fornece os dados para geração dos produtos do Agritempo e a Figura 1(b) apresenta a rede de estações virtuais criada com dados orbitais do satélite TRMM (NASA).

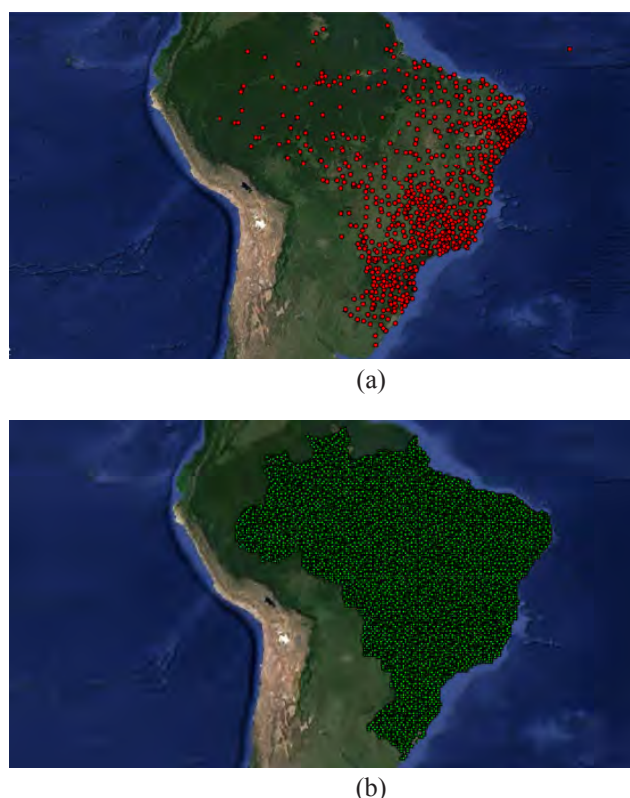


Figura 1. Rede de estações meteorológicas (a) e rede de estações virtuais (b) contemplando os dados de chuva de TRMM/NASA do sistema Agritempo.

A arquitetura do sistema Agritempo compreende um conjunto de servidores de alto desempenho a fim de suportar o acesso diário a uma grande quantidade de dados e informações. O sistema armazena e gerencia cerca de

73 milhões de registros utilizando o sistema gerenciador de banco de dados PostgreSQL e sua extensão espacial, PostGIS e está hospedado em um servidor dedicado com 8 núcleos, com 16Gb de memória RAM e 256Gb de armazenamento.

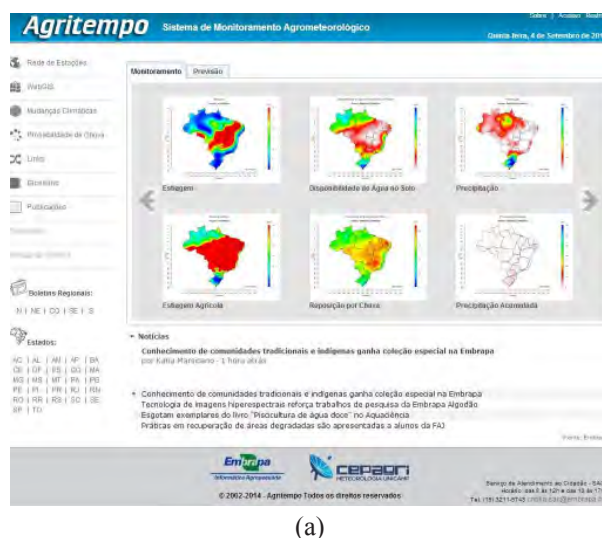
As tarefas diárias de inserção e atualização de dados, cálculo de balanço hídrico, estiagem, estiagem agrícola e a geração de aproximadamente 900 mapas fica a cargo de um servidor de processamento que conta com oito núcleos, 32Gb de memória RAM e 512Gb de armazenamento. Além destes, o sistema conta ainda com mais dois servidores dedicados para execução da interface web e para a ferramenta de WebGIS. Estes servidores possuem quatro núcleos, com 8Gb de memória RAM e 512Gb de armazenamento. Todos os servidores utilizam, para armazenamento, discos configurados em RAID 10 a fim de garantir a integridade dos dados e alta disponibilidade do serviço. Há uma máquina de espelho para cada servidor como mecanismo de segurança garantindo que o sistema esteja sempre disponível.

Pode-se dizer que as atividades do sistema Agritempo se enquadram no conceito de e-Science (HEY et al, 2009) envolvendo um grande alinhamento entre a Tecnologia da Informação e o desenvolvimento científico, com a utilização de diferentes métodos científicos para coletar ou gerar diferentes tipos de dados e informações. Neste caso, dá-se a captura de dados gerados por equipamentos tecnológicos, que são armazenados e processados por softwares a fim de gerar novas informações, que também necessitam ser arquivadas digitalmente.

3. Resultados e Discussão

O sistema Agritempo é uma ferramenta recomendada pelo Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA) por disponibilizar, diariamente, boletins agrometeorológicos, mapas diversos, avisos meteorológicos e previsões do tempo.

Os produtos são oferecidos na forma de mapas e tabelas, que tornam as informações e previsões de tempo e clima mais facilmente assimiláveis pelos produtores e técnicos do governo, entre outros usuários. A interface do sistema está apresentada nas Figuras 2 (a) e 2 (b).



(a)



(b)

Figura 2. (a) Interface do sistema Agritempo 2.0 e (b) produtos para o Estado de São Paulo (Agritempo, 2014).

O Agritempo 2.0 foi desenvolvido em uma plataforma computacional mais adaptada ao contexto da Web 2.0, com a incorporação de novas funcionalidades de visualização e ferramentas de WebGIS, e computação móvel. Levantamentos dos acessos mostraram que os produtos mais procurados foram: mapas de monitoramento e previsão de fenômenos climáticos e edáficos, pesquisas de dados de estações meteorológicas, mapas de séries históricas e boletins agroclimáticos regionais. E ainda que: 88% dos usuários são do Brasil, 5% dos EUA, 1% de Portugal, 1% do Canadá e 5% de outros países. Tomando por base essas informações, foram desenvolvidas versões em inglês e espanhol, buscando atender também aos usuários internacionais.

O Agritempo promoveu o fortalecimento do setor de agrometeorologia, por intermédio da oferta de produtos meteorológicos específicos para o setor agrícola. Adicionalmente, a disponibilidade de dados e produtos agrometeorológicos on-line, estimulou o mercado de prestação de serviços em agrometeorologia, as atividades de seguro rural (reduzindo riscos e perdas), as ações de planejamento rural bem como ações de transferência de tecnologia para a agricultura.

O Agritempo disponibiliza informações sobre o Zoneamento Agrícola de Risco Climático, que é utilizado pelo Ministério da Agricultura Pecuária e Abastecimento (Mapa), como um instrumento de política agrícola e gestão de riscos na agricultura. O estudo é elaborado com o objetivo de minimizar os riscos relacionados aos fenômenos climáticos e permite a cada município identificar a melhor época de plantio das culturas, nos diferentes tipos de solo e ciclos de cultivares. A técnica é de fácil entendimento e adoção pelos produtores rurais, agentes financeiros e demais usuários. Para fazer jus ao seguro Proagro, ao Proagro Mais e à subvenção federal ao prêmio do seguro rural, o produtor deve observar as recomendações desse pacote tecnológico. O planejamento e implantação do Zoneamento Agrícola de Risco Climático como instrumento fundamental da política agrícola demandam um sistema articulado de informações e dados básicos sobre clima como o Agritempo. Para o acompanhamento sistemático do efeito do clima nas culturas agrícolas, é necessário o acesso ágil e eficaz, em escala nacional, regional, estadual e municipal, dos parâmetros climáticos que influenciam o desenvolvimento e produtividade das lavouras, tais como precipitação pluviométrica, temperatura, déficit hídrico, ocorrências de geadas e granizos, disponibilidade de água no solo, evapotranspiração real e potencial, estiagem agrícola e veranicos.

4. Conclusões

Além de uma plataforma baseada em uma rede de estações e sensores meteorológicos e em uma rede de TIC desenvolveu-se, em torno do Agritempo, uma rede inter-organizacional composta por cerca de 40 parceiros que se formou para compartilhar dados e experiências visando ao fortalecimento da base de dados do sistema. A rede tridimensional formada pelo Agritempo (sensores, TICs e organizações) constitui-se em uma importante inovação tecnológica de produto caracterizada por oferecer um sistema de monitoramento meteorológico via web com cobertura para o território nacional, que disponibiliza gratuitamente uma ampla gama de produtos agrometeorológicos relacionados a tempo e clima (BAMBINI, 2011).

A principal inovação de processo oferecida pelo sistema Agritempo se refere à automação de tarefas para a geração das informações agrometeorológicas, permitida pelo uso de TICs, tornando o sistema totalmente automático e independente de ação humana. Todo o processo de recebimento de dados, sua incorporação na base de dados, a construção de mapas ocorre automaticamente utilizando-se de várias ferramentas construídas pela equipe e por softwares livres específicos, sendo realizado pelo sistema sem a intervenção humana. Isto proporciona maior rapidez e precisão e oferece mais qualidade à própria base de dados uma vez que o sistema efetua automaticamente alguns testes nas variáveis coletadas.

A gratuidade configura-se como uma inovação de mercado tendo em vista que algumas instituições disponibilizam dados mediante pagamento. A customização dos produtos meteorológicos para agricultura é outra novidade, tendo em vista que antes de 2002 havia poucos *websites* que ofereciam produtos específicos para este público (como mapas de previsão e monitoramento do tempo como informações relativas a risco de geadas por cultura, deficiência hídrica, necessidade de irrigação, condições de colheita, entre outras), e atualmente poucos o fazem gratuitamente.

Existem ações futuras de comunicação mercadológica sobre o sistema Agritempo 2.0 e de capacitação de multiplicadores nas 5 regiões do país, com a promoção de programas de treinamento sobre a tecnologia.

Referências

- AGRITEMPO, 2014. Sistema de Monitoramento Agrometeorológico. Disponível em: <http://www.agritempo.gov.br>. Acesso em: 22.Ago.2014.
- BAMBINI, M. D. Inovação tecnológica e organizacional em agrometeorologia: estudo da dinâmica da rede mobilizada pelo sistema Agritempo. 2011.217 p. (Departamento de Política Científica e Tecnológica, Instituto de Geociências) Universidade Estadual de Campinas. Campinas.
- HEY, T. TANSLEY,S. TOLLE , K. Jim Gray on eScience:A Transformed Scientific Method. In: HEY,T. TANSLEY,S. TOLLE , K The Fourth Paradigm: Data-Intensive Scientific Discovery. United States of America: Microsoft Corporation 2009. pp.xvii-xxxi.



AVALIAÇÃO DE UM MONITOR DE VIBRAÇÃO OPERACIONAL TRIAxIAL APLICADO EM TRATOR AGRÍCOLA

G.A.G. de Moraes¹, A.L. Andreoli², J.E.G. Santos², J.A. Cagnon², L.S. Doimo¹

- (1) UNESP - Faculdade de Ciências Agrônômicas, Rua José Barbosa de Barros, nº 1780, 18610-307, Botucatu, São Paulo, gomesdemoraes@gmail.com, lucasdoimo@yahoo.com.br
(2) UNESP - Faculdade de Engenharia de Bauru, Av. Eng. Luiz Edmundo C. Coube, 14-01, 17033-360, Bauru, São Paulo, andreoli@feb.unesp.br, guarneti@feb.unesp.br, jcagnon@feb.unesp.br

Resumo: O crescimento da mecanização agrícola no Brasil e o advento de novas tecnologias que proporcionaram aumento na produtividade no meio rural elevou o número de acidentes com maquinários e o aparecimento de doenças ocupacionais. Elevados níveis de vibração provenientes dessas máquinas podem ser transmitidos para o corpo do operador, exigindo a necessidade de criar ou aprimorar dispositivos que permitam a mensuração desses níveis de vibração. Os monitores de vibração disponíveis no mercado, por serem construídos para medições pontuais e em ambientes controlados, apresentam características que elevam seu custo, dificultando em alguns casos seu emprego em larga escala. A concepção de um equipamento de custo reduzido capaz de monitorar a vibração ocupacional em máquinas e postos de trabalho permite ampliar a aplicação deste equipamento no acompanhamento das condições ocupacionais, detectando eventuais condições inadequadas, preservando a saúde do trabalhador. O presente trabalho teve por objetivo avaliar o desempenho de um equipamento para monitoramento de vibração operacional em trator agrícola executando operações de campo. Por meio dos ensaios realizados, concluiu-se que o dispositivo apresentou desempenho satisfatório, permitindo acompanhar à distância as condições de vibração nos três eixos, através de uma análise espectral, presentes no ponto de instalação no trator agrícola ensaiado, com resultados similares aos obtidos em medições realizadas com equipamento de laboratório equivalente.

Palavras-chave: vibração, acelerômetro, agente físico, máquinas agrícolas, saúde ocupacional.

EVALUATION OF A TRIAXIAL OPERATING VIBRATION MONITOR APPLIED TO FARM TRACTOR

Abstract: The agricultural mechanization growth in Brazil and the advent of new technologies increased productivity in rural areas, but also the number of accidents with machinery and emergence of occupational diseases. High levels of vibration from these machines can be transmitted to the operator's body, requiring instruments to measure the vibration levels. The vibration monitors available in the market are built to perform specific measurements and operates in controlled environments, exhibiting features that increase their cost and, makes difficult its adoption in large scale. Therefore the development of low cost equipments to monitor vibration may enable a wider dissemination for monitoring machinery occupational conditions and, detect any improper functioning conditions, preserving the worker health. This study aimed to evaluate the performance of a device for monitoring operational vibration in tractor running field operations. Through the conducted trials, it was concluded that the device showed satisfactory performance, allowing to monitor remotely the vibrational conditions in all three axes, through a spectral analysis, at the installation point of the tested tractor, with similar results as the ones obtained with lab based equipments.

Keywords: vibration, accelerometer, physical agent, agricultural machines, occupational health.

1. Introdução

A operação com equipamentos agrícolas é uma atividade que engloba basicamente dois fatores: o operador e o equipamento. De acordo com Grandjean (1998), estes dois fatores interagem entre si, formando o sistema homem-máquina, sendo necessário que esse sistema esteja em equilíbrio, ou seja, existe a necessidade de se estabelecer condições em um posto de trabalho que não venham a prejudicar a saúde do operador.

Um dos fatores responsáveis por esse desequilíbrio é a vibração. Segundo Saliba (2002) a vibração é definida como um movimento oscilatório de um corpo devido a forças desequilibradas de componentes rotativos e movimentos alternados de uma máquina ou equipamento.

A vibração é um agente físico nocivo presente em várias atividades laborais do nosso cotidiano, já que ela submete os trabalhadores às vibrações localizadas (também denominadas de vibração de mãos e braços ou de extremidades) e a vibrações de corpo inteiro. Este agente é característica intrínseca a veículos pesados e máquinas

agrícolas, tais como tratores, e sua transmissão ao corpo e membros do operador se faz pelo contato com os assentos dos veículos e mesmo através de seu volante, pedais e alavancas de manipulação.

Quando há a transmissão de vibração para o ser humano (vibrações ocupacionais) essas podem desencadear perturbações musculares, vasculares, neurológicas, lesões ósteo-articulares, para casos de vibrações de mãos e braços; ou ainda patologias na região lombar e lesões na coluna vertebral quando se trata de vibrações de corpo inteiro (SOEIRO, 2011).

Para fazer a aferição dos níveis de vibração, são utilizados acelerômetros. Acelerômetro é o elemento que capta o movimento vibratório transformando-o em um sinal elétrico proporcional a aceleração (SOEIRO, 2011). Os acelerômetros são sensores capazes de mensurar de forma dinâmica intensidade e direção das acelerações de um corpo em um ou nos três eixos (x, y e z). O acelerômetro uniaxial mede a aceleração apenas no eixo vertical enquanto que o triaxial é capaz de detectar a aceleração em três eixos (ILHA, SILVA, PETROSKI, 2005).

O monitor de vibração apresentado neste trabalho é baseado em um acelerômetro de três eixos integrado e incorpora um sistema de comunicação por radiofrequência implementado sobre arquitetura ZigBee® (SALEIRO, 2009). O presente trabalho teve como objetivo avaliar o desempenho deste dispositivo, que se encontra em fase de desenvolvimento no Departamento de Engenharia Elétrica da Faculdade de Engenharia de Bauru da UNESP.

Vale ressaltar o presente trabalho apresenta resultados preliminares de um equipamento ainda a ser aprimorado, sendo que o objetivo principal foi avaliar a sensibilidade do aparelho perante a exposição a níveis de vibração ao qual o seu sensor foi submetido e também a capacidade de transferência dos dados coletados a uma estação base localizada em posição distante ao local de operação do trator.

O aparelho foi testado em situação de trabalho de campo (operação utilizando trator agrícola), onde se avaliou sua resposta à excitação produzida pelo veículo e a capacidade de transferência dos dados coletados a uma estação base localizada em posição remota à operação do trator.

2. Materiais e Métodos

O presente trabalho foi realizado no Campus da UNESP, na área experimental do Departamento de Engenharia Mecânica pertencente à Faculdade de Engenharia de Bauru.

A área apresentava-se predominantemente vegetada com pastagem de braquiária (*Brachiaria brizantha*) com declividade aparente de 3%.

2.1. Materiais

Os materiais e equipamentos utilizados no presente estudo são descritos no Quadro 1.

Quadro 1. Materiais e equipamentos a serem utilizados na pesquisa.

Materiais	Descrição
01 Monitor de vibração	Equipamento para monitoramento de vibração com sensor incorporado e comunicação por radiofrequência
01 Transceptor de base	Transceptor padrão ZigBee®, modelo UBEEMax, FRACTUM
01 Microcomputador	Marca HP, Série 1000-1400 (Intel Core Duo, HD 500GB)
01 Trator	Marca Massey Ferguson 4x2 TDA, Modelo 290 (1975) 85 cv
01 Arado	Marca Massey Ferguson (discos 26") chassi tubular modelo 204, largura efetiva 0,90 m
01 Medidor de vibração	Marca Larson Davis, modelo HVM100, piezoelétrico

2.2. Métodos

O ensaio de campo foi realizado em dez etapas, conforme o Quadro 2. Todos os ensaios foram feitos com o trator engatado na primeira marcha, variando em marcha reduzida e marcha simples. O trator foi submetido a três situações: operação estática (trator parado apenas em funcionamento) e operação dinâmica (trator apenas se movimentando) e realizando aração (30 cm profundidade).

Quadro 2. Especificações das operações realizadas no ensaio.

nº	Operação	Marcha	RPM	nº	Operação	Marcha	RPM
1	Estático	-	800	6	Aração	Simples	1700
2	Estático	-	1700	7	Dinâmico	Reduzida	800
3	Dinâmico	Simples	800	8	Dinâmico	Reduzida	1700
4	Dinâmico	Simples	1700	9	Aração	Reduzida	800
5	Aração	Simples	800	10	Aração	Reduzida	1700

O monitor de vibração foi fixado no encosto do banco do trator com o auxílio de imãs (Figura 1). Ressalta-se que o objetivo do trabalho foi analisar o desempenho de leitura e registro do aparelho em relação a situações de campo, dispensando deste modo, a realização de ensaios em conformidade com as normas técnicas estabelecidas, visto que o aparelho encontra-se em fase de desenvolvimento. Sendo necessário ainda, aprimorar seus elementos de fixação ao veículo e leitura, a fim de que os futuros ensaios sejam realizados em conformidade às normas técnicas estabelecidas (ISO 5008).

Durante o ensaio, o trator foi operado em uma linha de ação de 50 metros. No decorrer de cada operação, uma base de coletas de dados composta por um microcomputador e um transceptor de radiofrequência padrão ZigBee® coletava os dados de vibração em tempo real a uma distância de 55 metros da zona de operação do trator.



Figura 1. Monitor de vibração ensaiado e localização do ponto de fixação no trator

3. Resultados e Discussão

Devido ao molde do artigo possuir espaço físico limitado, foram apresentados apenas os resultados da operação 10, o qual foi representativo dentre os demais ensaios realizados. Os resultados obtidos pelos ensaios permitiram a avaliação dos níveis de vibração presentes em cada operação realizada. A Figura 2 apresenta um exemplo da resposta apresentada pelo dispositivo ensaiado, através dos gráficos resultantes do Ensaio 10, que exibem os conteúdos espectrais de vibração nos três eixos ortogonais.

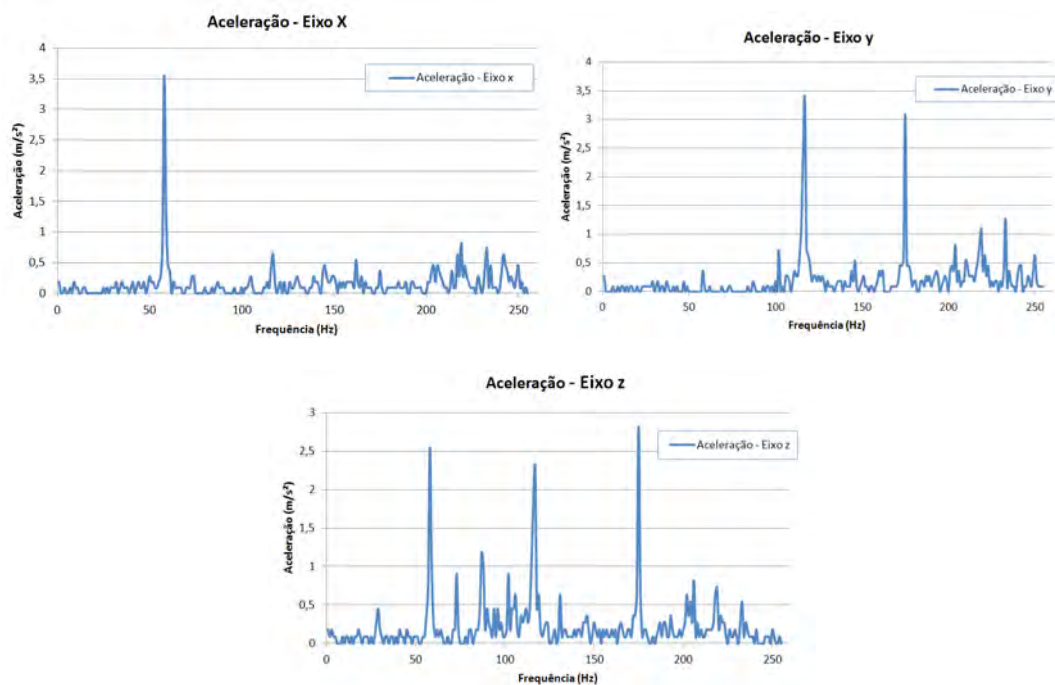


Figura 2. Gráficos do espectro de vibração nos eixo x, y e z da coleta referentes à operação 10

Por apresentar a análise espectral da vibração em cada eixo, o dispositivo ensaiado apresenta maior detalhamento da grandeza avaliada quando comparado aos instrumentos que disponibilizam apenas os valores de vibração RMS (*root mean square* - valor médio quadrático) para cada eixo. Isto permite a análise não somente da amplitude da vibração, mas permite ainda a avaliação das frequências presentes no fenômeno.

A aquisição dos dados é realizada de forma remota, por meio de comunicação sem fios via radiofrequência, o que possibilita o acompanhamento da operação em tempo real, e, deste modo, torna possível a implementação de ferramentas para avaliação da exposição do operador em seu posto de trabalho, balizando a eventual necessidade de intervenções que eliminem os riscos à saúde decorrentes da operação prolongada do equipamento.

A aplicabilidade do aparelho engloba as avaliações das atividades agrícolas realizadas com o uso do trator, identificando as mais prejudicial para o operador e, conseqüentemente, quais serão realizadas com cautela na avaliação da dose de vibração. A criação de uma rede de unidades de monitoramento em máquinas de características e modelos diferentes realizando uma mesma atividade em uma mesma área e permitirá, em estudos futuros, verificar quais modelos apresentam maior emissão de vibração, possibilitando a investigação de suas causas e as possíveis conseqüências. As análises obtidas deste modo permitirão ainda identificar se as leituras estarão correlacionadas às operações em si ou ela são intrínsecas às máquinas em questão.

4. Conclusões

A avaliação do dispositivo permitiu a análise do espectro de vibração para a operação realizada, possibilitando a identificação de eventuais condições indesejáveis ao operador ou ainda a sinalização de eventuais anomalias operacionais do equipamento.

O sistema de coleta de dados remoto permitiu realizar o monitoramento das operações do trator em tempo real e em posição remota ao campo de trabalho, demonstrando que o sistema de comunicação adotado atende aos requisitos inerentes às operações de tratores agrícolas.

O monitor de vibração avaliado encontra-se em fase de desenvolvimento, permitindo expansão futura de suas funções de forma a atender a objetivos diversos aos já expostos por este trabalho. O equipamento torna-se deste modo valiosa ferramenta na análise e processamento de sinais envolvendo grandezas físicas relacionadas à operação de equipamentos agrícolas, com elevado potencial de aplicabilidade a várias áreas do meio rural.

O resultado dos ensaios preliminares foi positivo e dentro do esperado, já que os mesmos níveis de vibrações foram obtidos por meio de um medidor de vibração encontrado no mercado (HVM 100).

Referências

- GRANDJEAN, Etienne. Manual de ergonomia – adaptando o trabalho ao homem. Trad. João Pedro Stein. ed. 4ª. Porto Alegre: Artes Médicas, 1998.
- ILHA, P.M.V.; SILVA, R.C.R.; PETROSKY, E.L. Validity of tritrac axial accelerometer: a review of literature. Revista Brasileira de Cineantropometria & Desempenho Humano. 7 vol. 1 nº. Florianópolis: UFSC, 2005
- SALEIRO, M. ZigBee: uma Abordagem Prática. Escola Superior de Tecnologia, Universidade do Algarve, Portugal, 2009.
- SALIBA, T. M.; CORRÊA, M. A. C.; AMARAL, L. S. Higiene do trabalho: Programa de prevenção de riscos ambientais. 3. ed. São Paulo: Ltr, 2002.
- SOEIRO, N. S. Vibrações e o Corpo Humano: Uma Avaliação Ocupacional. I Workshop de Vibração e Acústica. Grupo de Vibrações e Acústica, GVA - UFPA, Belém, PA, 2011.
- ISO 5008. International Organization for Standardization: Agricultural wheeled tractors and field machinery -- Measurement of whole-body vibration of the operator Mechanical Vibration. Geneva, 2002.



MEDIDA DO PODER EVAPORATIVO NO AMBIENTE DE ARMAZENAMENTO DE HORTALIÇAS UTILIZANDO ATMÔMETRO DE PÓS-COLHEITA

K.B. Borba¹, A.G. Calbo², M.D. Ferreira²

(1) Universidade Estadual de São Paulo, UNESP, Faculdade de Ciências Farmacêuticas, Câmpus de Araraquara-UNESP, Rod. Araraquara-Jaú, km 1-CP 502, 14801-902, Araraquara, SP, borbakr@gmail.com

(2) Embrapa Instrumentação, Rua XV de Novembro, 1452, 13560-970, São Carlos, São Paulo, adonai.calbo@embrapa.br, marcos.david@embrapa.br

Resumo: Altas taxas de perdas pós-colheita impedem a comercialização de hortaliças com a qualidade adequada, e exigida, aos consumidores. Impactos físicos, alterações na temperatura durante o manuseio e perda de água são os três principais fatores relacionados à conservação da qualidade. Este estudo avaliou a eficácia do atmômetro de pós-colheita em monitorar o poder evaporativo do ambiente de armazenamento de hortaliças, alface hidropônica e tomates da cultivar Pizzadoro. Este instrumento foi desenvolvido na Embrapa Instrumentação e consiste em uma cápsula porosa, na qual água é adicionada antes de fechá-la com uma rolha, sendo que o excesso de água é removido com uma toalha. Desta forma, é possível definir uma superfície evaporante cilíndrica e de área conhecida cuja taxa de evaporação é medida por pesagem. As hortaliças foram armazenadas em diferentes ambientes, com variações na temperatura e umidade relativa do ar, a seguir: Ensaio 1 (Alfaces hidropônicas da variedade Verônica): Tratamento 1 (sala) 26°C e 55% UR; Tratamento 2 (câmara-fria) 6°C e 83% UR; Tratamento 3 (expositor) 6°C e 60% UR. Ensaio 2 (Tomate Pizzadoro): Tratamento 1 (sala) 22° e 60% UR; Tratamento 2 (câmara-fria) 15°C e 90% UR; Tratamento 3 (câmara-fria) 15°C e 60% UR. Para esses dois ensaios diariamente foi avaliada a perda de massa dos produtos e o poder evaporativo do ar. Foi observado uma corroboração entre a perda de massa das hortaliças e o poder evaporativo de cada ambiente de armazenamento, mostrando o potencial de uso do Atmômetro de pós-colheita para monitoramento no armazenamento de frutas e hortaliças.

Palavras-chave: atmômetro, perda de massa, transpiração, pós-colheita e armazenamento.

MEASUREMENT OF POWER IN EVAPORATIVE STORAGE ENVIRONMENT USING VEGETABLE ATMOMETER POSTHARVEST

Abstract: High rates of postharvest losses hinder the marketing of vegetables with appropriate quality, and required, to consumers. Physical impacts, changes in temperature during handling and water loss are the three main factors related to the quality conservation. This study evaluated the effectiveness of postharvest atmometer to monitor the evaporative power of the storage of vegetables, hydroponic lettuce and Pizzadoro tomatoes. This instrument was developed by Embrapa Instrumentation and consists of a porous cup, which water is added before closing it with a cork, and the excess of water is removed with a towel. Thus, it is possible to define a cylindrical surface and evaporating area whose evaporation rate is measured by weighing. The vegetables were stored in different environments, with variations in temperature and relative humidity, as following: Test 1 (hydroponic lettuce variety Veronica): Treatment 1 (room) 26 ° C and 55% RH; Treatment 2 (cold chamber) 6 ° C and 83% RH; Treatment 3 (exhibitor) 6 ° C and 60% RH. Test 2 (Tomato Pizzadoro): Treatment 1 (room) 22 ° and 60% RH; Treatment 2 (cold chamber) 15 ° C and 90% RH; Treatment 3 (cold chamber) 15 ° C and 60% RH. For these two tests daily assessment was made for product weight loss and evaporative power of air. A corroboration between the mass loss of greenery and the evaporative power of each storage environment was observed, showing the potential use of postharvest atmometer monitoring for storing fruit and vegetables.

Keywords: atmometer, weight loss, transpiration, postharvest and storage.

1. Introdução

Altas taxas de perdas pós-colheita em frutas e hortaliças prejudicam o fornecimento de frutas e hortaliças. Estas perdas são relacionadas a três fatores principais: Impactos físicos; alterações na temperatura durante o manuseio; e perda de água do produto.

As hortaliças são consideradas produtos perecíveis porque apresentam atividade metabólica elevada, notadamente após a colheita, conduzindo aos processos de deteriorização (CHITARRA e CHITARRA, 2005). A duração da vida pós-colheita está intimamente relacionada com sua taxa de respiração e transpiração.

Aproximadamente 80% – 95% do conteúdo das hortaliças é água e a perda de água reflete diretamente na qualidade pós-colheita (CHITARRA e CHITARRA, 2005). A transpiração é um grande problema durante o armazenamento e comercialização de frutas e hortaliças, sendo necessário um ambiente de armazenamento com temperatura, umidade relativa e circulação de ar adequados para diminuir a perda de água. Desta forma, é possível, realizar uma correlação entre perda de água e massa. Muitos trabalhos citam a perda de água como o principal vilão das perdas pós-colheita. O mecanismo pelo qual a água é perdida, devido a uma diferença de pressão de vapor de água entre a atmosfera circundante e a superfície da hortaliça, é chamado de transpiração.

As perdas decorrentes de condição de estresse no período de armazenamento e comercialização estão relacionadas aos efeitos de condições ambientais de temperatura, umidade relativa e concentração de gases inadequadas. O armazenamento refrigerado, que consiste na redução da temperatura e controle da umidade relativa, é um dos principais métodos utilizados para conservação de hortaliças, pois diminui o metabolismo celular, o que retarda a deteriorização. O poder evaporativo do ambiente de armazenamento é um fator importante que deve ser monitorado durante essa etapa da manipulação da hortaliça. O poder evaporativo do ar, ou evaporatividade, ao redor de frutas e hortaliças depende da temperatura e umidade relativa, da velocidade do vento e da pressão barométrica. (CALBO e FERREIRA, 2010).

Em grande parte das hortaliças a manutenção da turgidez e firmeza são mandatórios para a qualidade. Em folhosas, o viço e a impressão de frescor causado pelo estado de hidratação é fundamental para qualidade. O processo de senescência de folhosas ocorre principalmente em virtude do déficit hídrico. Durante a pós-colheita a manutenção desse déficit hídrico é determinante sobre a qualidade do produto, afetando características ligadas à aparência como firmeza, brilho e crocância. (CALBO, 2008).

Um instrumento que pode ser utilizado para medir a taxa de evaporatividade do ambiente de armazenamento é o atmômetro de pós-colheita. Esse instrumento apresenta a flexibilidade para ser utilizado em diferentes ambientes incluindo o interior de embalagens, pontos específicos no armazenamento, transporte e comercialização de hortaliças.

A evaporatividade da atmosfera é uma variável que integra irradiação, pressão atmosférica, pressão de vapor, temperatura e de velocidade do vento no microclima. O índice de evaporatividade da atmosfera é a perda de água diária através do atmômetro (CALBO, 2010).

O atmômetro de pós-colheita é constituído de uma cápsula porosa, à qual se adiciona água antes de fechá-la com uma rolha e remove-se o excesso de água com uma toalha, desta forma definindo uma superfície evaporante cilíndrica e de área conhecida cuja taxa de evaporação é medida por pesagem. Sua leitura é uma medida do poder evaporativo do ar (mm/dia) que atua no ambiente em que as frutas e hortaliças estão acondicionadas (CALBO e FERREIRA, 2010).

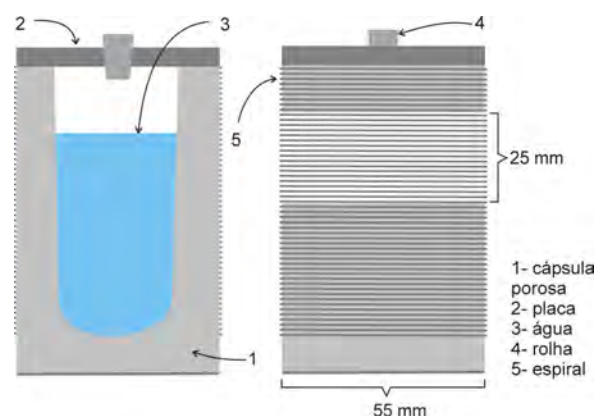


Figura 1. Esquema de um atmômetro de pós-colheita para medir o poder evaporativo do ar em mm/dia.

O poder evaporativo do ar determina a taxa de transpiração enquanto que a temperatura é uma manifestação sensível da energia envolvida, que é importante não só para a transpiração, mas também para a velocidade do metabolismo e da senescência vegetal (CALBO, 2010). Portanto, a relação da temperatura com o poder evaporativo governa a conservação de frutas e hortaliças.

O poder evaporativo do ar em milímetros por dia (mm/dia) é calculado dividindo-se a perda de água em litros pelo tempo em dia e pela área de evaporação do atmômetro, que é 0,0067 m². Medidas do poder evaporativo do ar possibilitam o monitoramento e a tomada de decisões relativas a balcões refrigerados, sistemas de refrigeração e de umidificação, embalagens e formas de transporte.

Neste trabalho estudou-se a transpiração de hortaliças sob o efeito de diferentes valores de poder evaporativo do ar, medido por atmômetro de pós-colheita, e induzidos por diferenças experimentais de temperatura e umidade relativa em diferentes ambientes de armazenamento, onde se acompanhou simultaneamente a perda de massa de alfaces hidropônicas cv. Verônica e frutos de tomate cv. Pizzadoro.

2. Materiais e Métodos

O experimento foi dividido em 2 ensaios, onde um deles foi feito com o armazenamento de alfaces hidropônicas (variedade Verônica) e o outro com tomates (cultivar Pizzadoro). As hortaliças foram selecionadas e

armazenadas em ambientes distintos, onde a temperatura e umidade relativa eram variadas. Foi feita a análise de perda de massa dos produtos para correlacionar com os dados de poder evaporativo do ar em cada ambiente de armazenamento.

Ensaio 1 (Alfaces hidropônicas da variedade Verônica): Tratamento 1 (sala) 26°C e 55% UR; Tratamento 2 (câmara-fria) 6°C e 83% UR; Tratamento 3 (expositor) 6°C e 60% UR.

Ensaio 2 (Tomate Pizzadoro): Tratamento 1 (sala) 22°C e 60% UR; Tratamento 2 (câmara-fria) 15°C e 90% UR; Tratamento 3 (câmara-fria) 15°C e 60% UR.

Em cada um dos ambientes de armazenamento foram colocados atmômetros de pós-colheita, os quais foram preenchidos com água e pesados, com a finalidade de medir a taxa de evaporatividade ou poder evaporativo (mm/dia) de cada ambiente. A taxa de transpiração foi calculada pela subtração do peso final do inicial em cada análise.

3. Resultados e Discussão

Os resultados permitem concluir que as hortaliças perderam maior porcentagem de massa nos tratamentos onde o valor do poder evaporativo, medido a partir da utilização do atmômetro foi alto. Para alface, observa-se uma correlação, sendo que os ambientes com umidade relativa baixa perderam mais massa e também apresentaram uma taxa de poder evaporativo maior ao longo dos dias. Em relação ao ensaio com tomate, observa-se também uma grande perda de massa nos ambientes com umidade relativa baixa (com exceção do dia 2), mesmo naqueles refrigerados.

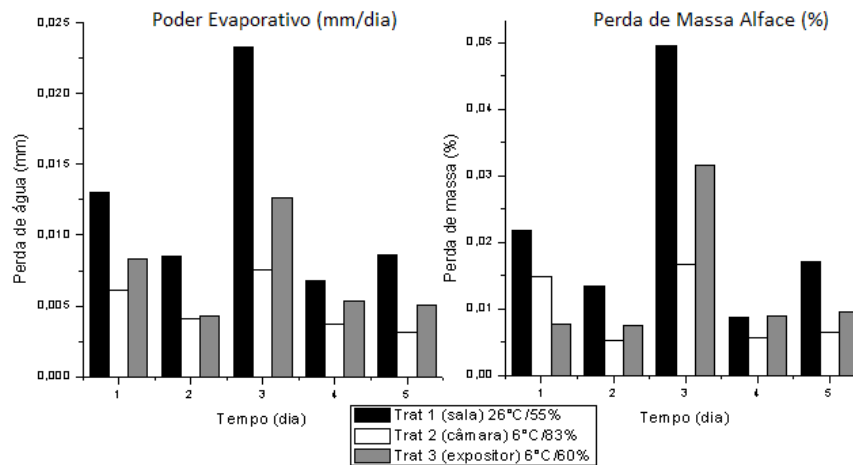


Figura 2. Gráficos do poder evaporativo em cada ambiente de armazenamento no ensaio 1 (alface) e perda de massa diária em porcentagem das alfaces em cada ambiente de armazenamento.

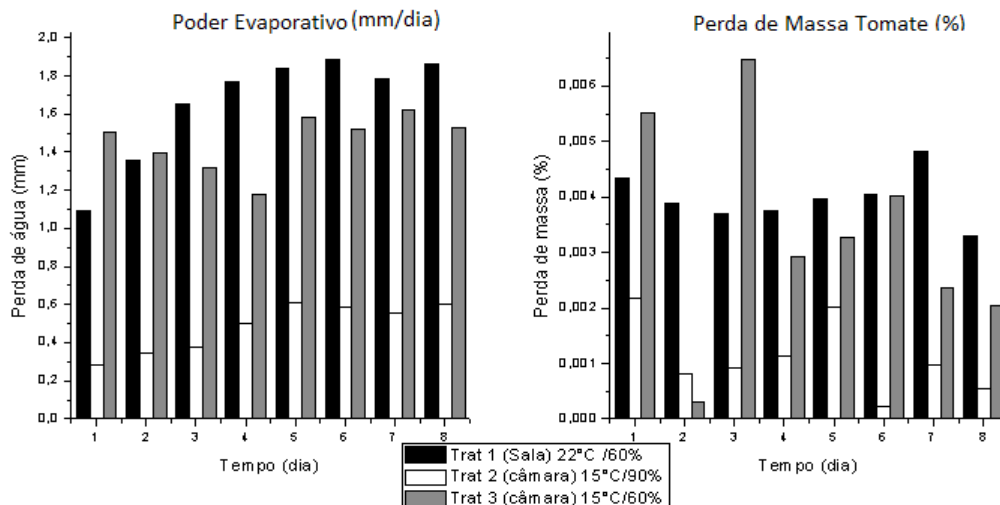


Figura 3. Gráficos do poder evaporativo em cada ambiente de armazenamento no ensaio 2 e perda de massa diária em porcentagem dos tomates em cada ambiente de armazenamento.

4. Conclusões

Os dados mostraram a eficácia na utilização do atmômetro pós-colheita, em ambos os experimentos, pois a taxa de poder evaporativo do ar corroborou com a porcentagem de perda de massa das hortaliças de cada tratamento. Mostrando que sua utilização pode ser uma excelente ferramenta como auxílio no manejo das variáveis do ambiente de armazenamento, comercialização e transporte de frutas e hortaliças.

Referências

- CHITARRA, M. I. F.; CHITARRA, A. B. Pós-colheita de Frutos e Hortaliças. Fisiologia e Manuseio. 2 ed. Lavras: FAEPE, 2005.
- CALBO, A.G.; FERREIRA, M.D.; PESSOA, J.D.C. Wiltmeter para a medida da firmeza das folhas. Embrapa, 2008.
- CALBO, A.G. & FERREIRA, M.D. Atmômetro de pós-colheita: Sensor de Monitoramento com Leitura Proporcional à Transpiração das frutas e hortaliças armazenadas. Embrapa, 2010.



CARACTERIZAÇÃO DA VARIAÇÃO DIÁRIA E SAZONAL DO CO₂ ATMOSFÉRICO EM CULTIVO DA PALMA DE ÓLEO COM HÍBRIDOS INTERESPECÍFICOS (*ELAEIS GUINEENSIS* X *ELAEIS OLEIFERA*) NO LESTE DA AMAZÔNIA

A.C. de Araújo¹, B.C.S. de Oliveira², L.R. de Oliveira³

(1) Embrapa Amazônia Oriental, Travessa Dr. Enéas Pinheiro, s/n, 66095-100, Belém, PA, alessandro.araujo@embrapa.br

(2) Universidade Federal Rural da Amazônia, Avenida Presidente Tancredo Neves, 2501, 66.077-830, Belém, PA, barbara_oliveira2495@hotmail.com

(3) Instituto Nacional de Pesquisas da Amazônia, Avenida André Araújo, 2936, 69067-375, Manaus, AM, loliveira@inpa.gov.br

Resumo: Estudos sobre as mudanças climáticas constataram que o aumento da concentração de gases do efeito estufa na atmosfera (GEE), como o dióxido de carbono (CO₂), poderá causar consequências ao meio ambiente e aos seres vivos em diversos aspectos, sobretudo em regiões de grande biodiversidade, como a Amazônia. Esta região possui uma grande extensão de áreas degradadas oriundas principalmente de desflorestamentos. Atualmente têm-se investido no cultivo de culturas perenes como a palma de óleo (*Elaeis guineensis* Jacq.) visando recuperar estas áreas. Medidas contínuas do perfil vertical da concentração do CO₂ atmosférico ([CO₂]) foram obtidas durante os meses de março e junho de 2014 em plantio com híbridos interespecíficos da palma de óleo, na empresa Marborges Agroindústria S.A., Moju, Pará. Esse período compreendeu o máximo da estação chuvosa e a transição para a estação seca no leste da Amazônia. Durante o período noturno, [CO₂] aumentou nos níveis próximos do solo, atingindo valores de até 392 ppm. E, durante o diurno, a menor [CO₂], que foi igual a 379 ppm, foi observada à altura média da copa (~6 m). A curva média da variação diária da [CO₂] mostrou um decréscimo próximo às 7h30, atingindo o mínimo às 16h, e voltou a aumentar às 18h.

Palavras-chave: dióxido de carbono, dendê, dossel, perfil vertical.

CHARACTERIZATION OF DIEL AND SEASONAL VARIATION OF ATMOSPHERIC CO₂ IN OIL PALM PLANTATION WITH INTERSPECIFIC HYBRIDS (*ELAEIS GUINEENSIS* X *ELAEIS OLEIFERA*) IN EASTERN AMAZON

Abstract: Recent studies on climate change observed that an increase of greenhouse gases in the atmosphere (GHG), as carbon dioxide (CO₂), would cause consequences to environment and live organisms in several aspects, particularly in regions of high biodiversity such as Amazon. This region has large extension of degraded areas mainly due to deforestation. Currently it has been invested in perennial crops such as oil palm (*Elaeis guineensis* Jacq.) aiming to recover these areas. Continuous measurements of the vertical profile of atmospheric CO₂ concentration ([CO₂]) were obtained during the months of March and June 2014 in an oil palm plantation with interspecific hybrids, which belongs to the company Marborges Agribusiness SA, Moju, Para. This period encompassed the peak of rainy season and the transition to the dry season in eastern Amazonia. During the nighttime, [CO₂] increased in the levels next to the soil. And during the day, the lowest [CO₂] was observed at the mean canopy height (~6 m). The average curve of daily variation of [CO₂] showed a decrease at about 07h30, reaching a minimum at about 16h, to increase again at 18h.

Keywords: carbon dioxide, dendê, canopy, vertical profile.

1. Introdução

Avaliações feitas pelo Painel Intergovernamental de Mudanças Climáticas (IPCC) através de observações da atmosfera, terra, oceanos e criosfera apontaram o aumento substancial na concentração atmosférica de gases do efeito estufa (GEE), tais como CO₂, CH₄ e NO₂. Estes alteram outros fatores físicos que influenciam a vida na Terra, tais como aquecimento e acidificação dos oceanos, derretimento das calotas polares, aumento da temperatura e alterações hidrológicas (IPCC, 2013). Nesse contexto, estudos mostram que neste século a região amazônica sofreu vários impactos ambientais, dentre eles a remoção das florestas por desmatamento, que pode ter sido em si um motor antrópico para o aumento de GEE na atmosfera (MALHI et al., 2008).

De acordo com Reijnders et al. (2008), na tentativa de mitigar os GEE através do sequestro de CO_2 atmosférico, cada vez mais a prática de recuperação de áreas degradadas pelo desmatamento em florestas tropicais vem crescendo, principalmente aquela baseada em plantios de cultivos perenes. No Brasil, particularmente na região amazônica, a palma de óleo representa uma alternativa à recuperação de áreas degradadas e diminuição do uso de combustíveis fósseis. Esta última através do investimento na produção de biocombustíveis com o óleo da palma (CARVALHO, 2011).

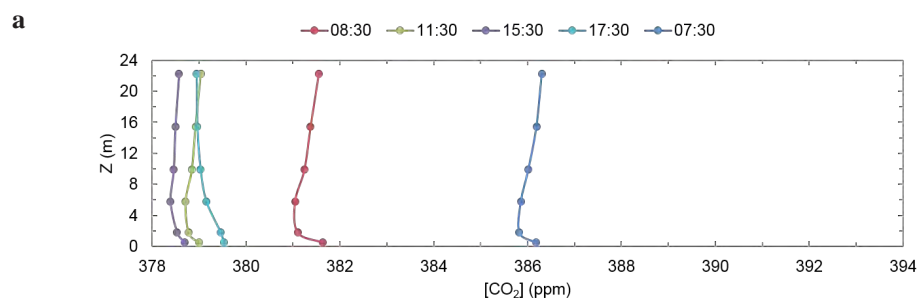
Desse modo, a expansão do cultivo da palma de óleo na Amazônia demandará informações que são imprescindíveis para avaliar a sustentabilidade ambiental e o potencial mitigador no contexto das mudanças climáticas. Este trabalho teve por objetivo realizar avaliações da dinâmica diária da $[\text{CO}_2]$ em cultivo da palma de óleo com híbridos interespecíficos (HIE) (*Elaeis guineensis* X *E. oleifera*) no leste da Amazônia.

2. Materiais e Métodos

O experimento foi realizado na empresa Marborges Agroindústria S.A., localizada próximo ao município de Moju, Pará, em um replantio com híbridos interespecíficos da palma de óleo (*Elaeis guineensis* X *Elaeis oleifera*) com idade de sete anos. O sistema que foi utilizado para realizar as medidas do perfil vertical da $[\text{CO}_2]$ foi desenvolvido de acordo com Xu et al. (1999 e Molder et al. (2000). É composto de: um conjunto de 6 válvulas solenóides (EVO-3-12, Clippard, Cincinnati, OH, EUA); um conjunto de seis tubos de poliuretano, com comprimento variado para cada um dos níveis e com tela de proteção nas extremidades para evitar a entrada de insetos e material sólido maiores do que 0,3 mm; um analisador de gás por infravermelho (IRGA, na sigla em inglês) (LI-820, LI-COR Inc., Lincoln, NE, EUA); uma microbomba de ar (NMP850KNDCB, KNF Neuberger, Freiburg, Alemanha) para puxar o ar do nível que está sendo amostrado até o IRGA; e um filtro de ar (ACRO 50 PTFE 1 μm ; Gelman, Ann Arbor, Michigan, EUA) antes da entrada de ar do IRGA para evitar a entrada de micropartículas; um dispositivo síncrono de medidas (SDM-CD8S, Campbell Scientific Inc., Logan UT, EUA) para controlar o acionamento das válvulas solenóides, e um microcontrolador eletrônico (CR1000, Campbell Scientific Inc., Logan UT, EUA) para controlar o sistema e registrar os dados. Os seis níveis que compõem o perfil vertical estão localizados nas seguintes alturas: 0,5; 1,8; 5,8; 9,9; 15,4; e 22,2 m. O ar atmosférico de cada nível foi amostrado a uma vazão de cerca de 1 litro minuto^{-1} durante 150 segundos. Neste intervalo, o microcontrolador eletrônico registrava 5 leituras da $[\text{CO}_2]$ (uma a cada 30 segundos), que eram então utilizadas para obter uma média aritmética. Um ciclo completo ao longo do perfil vertical era realizado a cada 15 minutos, e ao final era o tempo utilizado para o registro das médias daquele intervalo. Foram realizadas visitas de campo quinzenais para a substituição dos cartões de memória (CFMC2G, Campbell Scientific Inc., Logan UT, EUA) dos controladores de dados da torre e levados para a Embrapa em Belém, PA, onde passaram por um controle de qualidade e foram inseridos no banco de dados para serem analisados.

3. Resultados e Discussão

A Figura 1 apresenta os perfis verticais médios da $[\text{CO}_2]$ acima e abaixo da copa da palma de óleo nos períodos diurno e noturno, durante 76 dias da estação úmida de 2014 (entre março e maio). A $[\text{CO}_2]$ do perfil foi maior no período noturno, particularmente durante a madrugada, permanecendo um pouco maior mesmo após o amanhecer (e.g. 7h30h) (Figura 1a). Nas alturas inferiores a 2 m, $[\text{CO}_2]$ foi maior devido à proximidade das fontes de CO_2 (estipe, bases peciolares e superfície do solo). Adicionalmente, $[\text{CO}_2]$ diminuiu com a altura e os incrementos foram maiores ao longo do tempo nos níveis mais próximos do dossel e do solo (Figura 1b). As maiores concentrações observadas nesse período ocorreram no horário das 5h30 horas na altura de 1,8 m acima do solo. Provavelmente, representando o horário do dia no qual o acúmulo de CO_2 oriundo da respiração do solo e das plantas durante toda a noite é máximo.



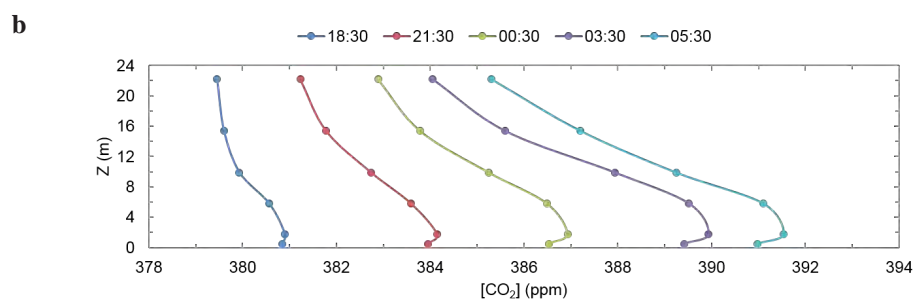


Figura 1. Perfil vertical médio da $[CO_2]$ durante algumas horas (a) do dia e (b) da noite, durante 76 dias da estação úmida de 2014 em plantio de palma de óleo. Linha pontilhada indica a altura média da copa.

A $[CO_2]$ diminuiu drasticamente às 7h30 horas aproximadamente, sendo que na altura mais próxima ao solo (0,5 m) diminuiu antes que as demais devido à dinâmica da fotossíntese e absorção de CO_2 ser mais intensa abaixo da copa. O mesmo acontece ao fim do dia (18h), em que as alturas abaixo da copa aumentam as concentrações antes que as demais, além de atingirem também maiores $[CO_2]$, pelo componente da respiração do solo e das plantas a essa altura (Figura 2).

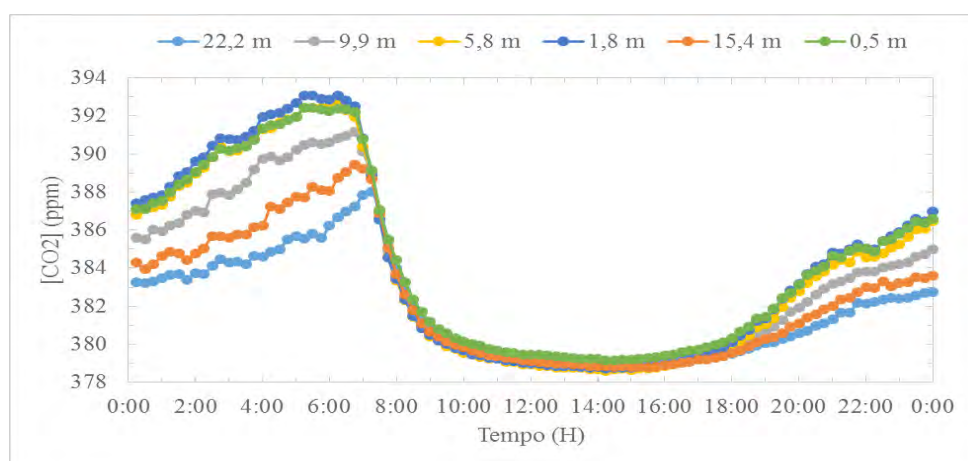


Figura 2. Curva diária média do perfil vertical da $[CO_2]$ para 76 dias da estação úmida de 2014 em plantio de palma de óleo.

4. Conclusões

Foi observado um aumento da $[CO_2]$ durante a noite e uma diminuição durante o dia; as menores $[CO_2]$ foram observadas durante o dia na altura média do dossel da palma de óleo, e o contrário durante a noite; o aumento e diminuição da $[CO_2]$ dos níveis abaixo do dossel foi mais rápido que os acima da copa, devido aos processos de fotossíntese e respiração.

Agradecimentos

Ao CNPq, que proporcionou a aquisição dos instrumentos utilizados neste experimento, através da proposta financiada na modalidade APQ – Auxílio a Pesquisa, Processo 480210/2011-0 do edital Universal 14/2011. À Embrapa Amazônia Oriental que adquiriu a torre de alumínio estrutural para instalação dos instrumentos, e proveu suporte logístico para instalação e manutenção dos instrumentos, e realizar as visitas regulares ao experimento para coletar os dados. À empresa Marborges Agroindústria S.A. pela parceria técnica e suporte incondicional à implantação e execução do experimento. À Fundação Amazônia Paraense pela bolsa de iniciação científica de B. C. S. De Oliveira. Ao Programa LBA, na pessoa do Dr. A. O. Manzi, pelo empréstimo do analisador de gás e microcontrolador eletrônico, e ao INPA por ceder o tecnólogo em eletrônica L. R. de Oliveira que participou do desenvolvimento e montagem do sistema de perfilamento do CO_2 atmosférico.

Referências

- CARVALHO, C. M. Strategic Environmental Assessment for sustainable expansion of palm oil biofuels in Brazilian north region. *Energy & Environment*, v. 22, n. 5, p. 565-572, 2011.
- IPCC. Climate Change 2013: The physical science basis. Introduction. In CUBASCH, U., D. WUEBBLES, D. CHEN, M.C. FACCHINI, D. FRAME, N. MAHOWALD, AND J.-G. WINTHER: Contribution of Working Group I to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change [Stocker, T.F., D.

- Qin, G.-K. Plattner, M. Tignor, S.K. Allen, J. Boschung, A. Nauels, Y. Xia, V. Bex and P.M. Midgley (eds.)). Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA.
- MALHI, Y., ROBERTS, J. T., BETTS, R. A., KILLEEN, T. J., LI, W., & NOBRE, C. A. Climate change, deforestation, and the fate of the Amazon. *Science*, 319(5860), 169-172, 2008.
- MOLDER M., LINDROTH A., HALLDIN S. Water vapor, CO₂, and temperature profiles in and above a forest – accuracy assessment of an unattended measurement system. *Journal of Atmospheric and Oceanic Technology*, 17(4):417–425, 2000.
- REIJNDERS, L.; HUIJBREGTS, M. A. J. Palm oil and the emission of carbon-based greenhouse gases. *Journal of cleaner production*, v. 16, n. 4, p. 477-482, 2008.
- XU, L. K., MATISTA, A. A., HSIAO, T. C. A technique for measuring CO₂ and water vapor profiles within and above plant canopies. *Agricultural and Forest Meteorology*, 94 (1):1–12, April 1999



CARACTERIZAÇÃO DE CÁLCIO EM SOLO POR TÉCNICA LIBS

N.O.S. Thiago¹, B.S. Marangoni², A. Segnini¹, P.P.A. Oliveira³, D.M.B.P. Milori¹

(1) Embrapa Instrumentação Agropecuária, XV de Novembro, 1452, 13560-970, São Carlos, SP, nayreohana99@hotmail.com, alinesegnini@hotmail.com, debora.milori@embrapa.br

(2) Departamento de Física, Universidade Federal de São Carlos, 13565-905, São Carlos, SP, Brasil, marangoni@ufscar.br

(3) Embrapa Pecuária Sudeste, Rodovia Washington Luiz, Km 234 s/n, Fazenda Canchim, 13560-970, São Carlos, SP, patricia.anchao-oliveira@embrapa.br

Resumo: A importância de analisar o teor de cálcio no solo é grande, visto que este elemento é essencial para o desenvolvimento das plantas e para a fertilidade do solo, além de corrigir a acidez do solo. Com o uso e a ocupação do solo cada vez maior, dependendo das práticas de agricultura e pecuária que é aplicada para este solo, ocorre a eliminação de certos elementos essenciais, sendo então necessária uma correção e reposição desses elementos para obter um solo apropriado para práticas agropecuárias. Assim, o objetivo desse estudo foi obter a concentração de cálcio presente em solo. A área experimental utilizada neste estudo localiza-se na Embrapa Pecuária Sudeste e abrange 4 sistemas de pastagens e mata nativa. As amostras foram coletadas em 6 replicatas de campo e em 1 metro de profundidade. Para a obtenção do teor de cálcio, foram utilizadas as espectrometria de absorção atômica, considerada como técnica de referência, e a espectrometria de emissão ótica com plasma induzido por laser (LIBS). Com o LIBS é possível obter a concentração dos principais elementos presentes no solo, de maneira rápida e prática, necessitando de uma calibração prévia por meio de uma técnica de referência. Os resultados indicaram que houve uma correlação de $R = 0,923$ de acordo com o modelo de calibração obtido, indicando que a técnica LIBS se mostrou eficaz para a caracterização de cálcio em solo.

Palavras-chave: metais essenciais, quantificação, laser.

CHARACTERIZATION OF CALCIUM IN SOIL BY LIBS TECHNIQUE

Abstract: The importance of analyzing the calcium content in the soil is large, since this element is essential to plant growth and soil fertility, besides correcting soil acidity. With the use and occupation of growing soil, depending on the practices of agriculture and livestock that is applied to this soil, the elimination of certain essential elements occurs, and then needed a fix and replacement of these elements for an appropriate ground for practices farming. Thus, the objective of this study was to obtain the concentration of calcium present in the soil. The experimental area used in this study is located at Embrapa Pecuária Sudeste and covers four systems of pasture and native forest. Samples were collected from six replicates of field and 1 meter deep. The atomic absorption spectrometry, considered as the reference technique, and optical emission spectrometry with laser-induced plasma (LIBS) were used to obtain the calcium content. LIBS is possible to obtain the concentration of the major elements present in the soil, quickly and practically, requiring a prior calibration by a reference technique. The results indicated that there was a correlation of $r = 0.923$ according to the calibration model obtained, indicating that the LIBS technique proved effective for the characterization of calcium in the soil.

Keywords: essential metals, quantification, laser.

1. Introdução

A necessidade de avaliar a composição elementar do solo é crescente, visto que com o crescimento da agricultura e pecuária torna-se indispensável a realização dessas análises, para verificar o grau de suficiência ou deficiência de certos elementos essenciais para o solo (BERNARDI et al., 2003).

O cálcio é considerado como um macronutriente secundário, mas apresenta uma importância relevante para o solo. Além da sua importância como nutriente, o cálcio corrige o pH do solo, diminuindo a acidez deste, promovendo melhorias no crescimento das plantas, aumentando a disponibilidade de outros nutrientes e ainda diminui a toxicidade de alguns elementos como o alumínio.

Com o uso de uma técnica rápida, confiável e barata como a espectrometria de emissão ótica com plasma induzido por laser (LIBS) seria possível obter a concentração dos principais elementos encontrados em um determinado solo de maneira direta. A utilização dessa técnica também é interessante pelo fato que o preparo de amostra é totalmente dispensável ou simplificado (PASQUINI ET AL., 2007).

Segundo Nicolodelli et al. (2014) a técnica LIBS mostrou um potencial promissor para a quantificação de carbono em solo ($R > 0,91$), verificando assim a versatilidade que essa técnica apresenta, podendo complementar técnicas já consolidadas para a quantificação de carbono como o analisador elementar de carbono (CHN).

Com isso, o objetivo desse estudo foi avaliar a concentração de Ca em solo de sistemas produtivos de pastagens utilizando a técnica LIBS, com o auxílio de uma técnica de referência.

2. Materiais e Métodos

2.1 Local de amostragem

As amostras foram coletadas de solos de sistemas produtivos de pastagens, localizado na Embrapa Pecuária Sudeste, em São Carlos-SP (latitude 22°1' sul e longitude 47°53' oeste), com média de altitude de 856 m.

2.2 Preparo das amostras

As amostras foram coletadas em 6 replicatas de campo nas profundidades 0-5, 5-10, 10-20, 20-40, 40-60, 60-80 e 80-100 cm. A amostragem foi realizada em 5 áreas dentro da localização citada acima, sendo que no total obteve-se 240 amostras. As amostras de solo foram secas em estufa à 30°C, e passadas em peneira de 2 mm. Após o peneiramento, as amostras foram previamente moídas, prensadas em pastilhas, a aproximadamente 8 toneladas, com dimensões de 1 cm de diâmetro, 2 mm de espessura e 0,5 g de massa, a fim de facilitar a colocação das mesmas no sistema utilizado para a análise, padronizando a forma física das amostras.

2.2 Determinação de Ca por LIBS

As amostras foram submetidas a um sistema LIBS da Ocean Optics, modelo LIBS2500plus (figura 1) equipado com um *laser* de Nd:YAG pulsado (Q-switched) de 50 mJ com duração de pulso de 20 ns, diâmetro do feixe do *laser* (*laser spot*) de 0,5 mm aproximadamente, taxa de repetição de até 500Hz; detector CCD (Charge-Coupled Device) de 14.336 pixels; cobertura da faixa espectral de 188-980 nm e resolução óptica próxima de 0,1 nm, com tempo de atraso (delay time) de 2 μ s entre o pulso do *laser* e a aquisição do espectro. Para cada espectro adquirido foram dados 3 tiros acumulados (um tiro de limpeza da superfície e outros dois gerando uma média para a aquisição do espectro). Para as análises foram utilizadas 2 pastilhas para cada amostra, sendo adquiridos 20 espectros por face, totalizando 60 espectros por amostra.

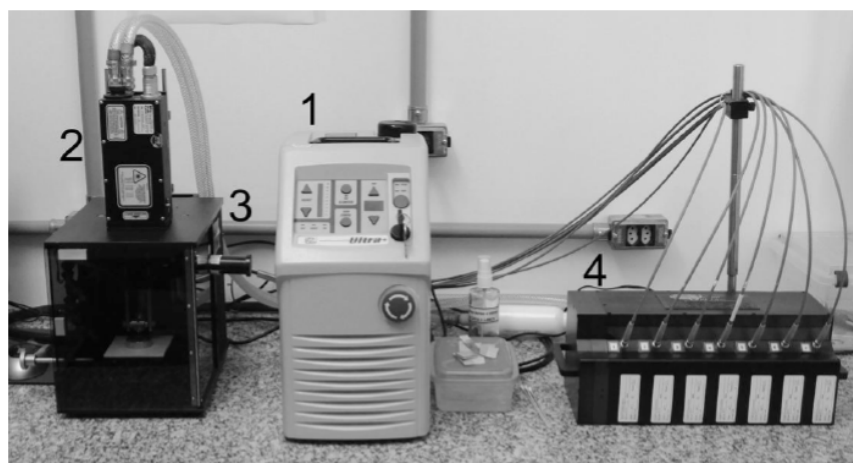


Figura 1. Sistema LIBS de bancada da Ocean Optics, modelo LIBS 2500 plus: (1) fonte de energia; (2) *laser*; (3) câmara de ablação; (4) conjunto de espectrômetros.

2.3 Determinação de Ca por Espectrometria de absorção atômica com chama

O cálcio foi extraído do solo por extração com resina de troca iônica e depois foi quantificado pela técnica de espectrometria de absorção atômica com chama. As análises seguiram o método proposto por Raji et al. (2001).

2.4 Metodologia de análise

Os espectros obtidos pela técnica LIBS foram tratados por meio de um software de análises, onde foi realizada a correlação ponto a ponto para todos os pontos dos espectros de LIBS em relação à concentração de

cálcio, com a finalidade de encontrar a melhor linha de transição para o cálcio, definindo assim um modelo de calibração. Foi escolhido um mesmo ponto em todos os espectros médios para cada pastilha. Esses pontos eram então correlacionados à concentração de Ca através de um modelo linear e assim, um valor de R era obtido. O processo foi repetido para todos os mais de 13 mil pontos do espectro.

Após essa correlação, para esse pico de transição aplicou-se o software de análise, obtendo assim um modelo de calibração para o Ca, onde utilizou-se a área do pico de cálcio obtida por LIBS versus a concentração de Ca fornecida pela técnica de referência.

3. Resultados e Discussão

A figura 2 fornece a correlação ponto a ponto do espectro LIBS em relação à concentração do cálcio. A seta indica o pico escolhido para realizar as análises. A transição corresponde ao cálcio iônico, com comprimento de onda de 854,20 nm.

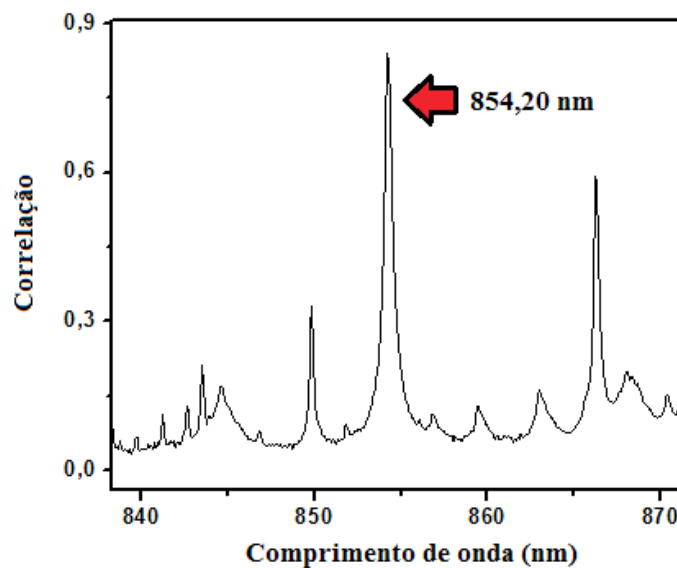


Figura 2. Correlação ponto a ponto do espectro LIBS em relação à concentração de cálcio.

Após a escolha do pico de transição de cálcio, realizou-se a análise utilizando o software desenvolvido. Com os valores das áreas dos picos de Ca e com os valores das concentrações obtidas pela técnica de referência, foi montado um gráfico da concentração de Ca pela intensidade dos picos de emissão calculados pelo LIBS. A correlação teve um valor de $R=0,923$ (Figura 3).

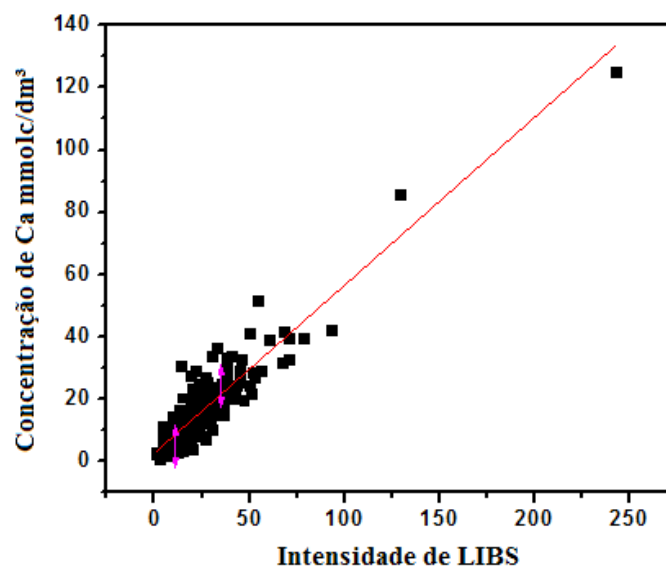


Figura 3. Modelo de calibração para cálcio.

4. Conclusões

A partir dos resultados pode-se concluir que é possível realizar a quantificação de cálcio, a partir da técnica LIBS.

Agradecimentos

Agradecemos a Capes/Embrapa (Projeto nº 23038004099201158), ao CNPq (projetos nº 403405/2013 e 479994/2013-7), à Fapesp (CEPOF - projeto nº 2013/07276-1), à Embrapa (projetos 03.11.09.013.00.00 e 04.11.10.004.00.06.02) pelo apoio financeiro e ao Alfredo Augusto Pereira Xavier pelo auxílio no desenvolvimento do trabalho.

Referências

- BERNARDI, C. C. A.; SOARES, R.; ESCALEIRA, V.; Comparação de Técnicas Analíticas para a Determinação de Cálcio, Magnésio e Alumínio Trocáveis em amostras de solo. Embrapa Solos, 2003. 6 p. (Embrapa Solos.) Disponível em: <http://ainfo.cnptia.embrapa.br/digital/bitstream/CNPS/11581/1/circotec21_2003_comparacao.pdf>. Acesso em 24 ago. 2014.
- NICOLODELLI, G.; MARANGONI, B. S.; CABRAL, J. S.; VILLAS-BOAS, P. R.; SENESI, G. S.; SANTOS, C. H.; ROMANO, R. A.; SEGNINI, A.; LUCAS, Y.; MONTES, C. R.; MILORI, D. M. B. P.; Quantification of total carbon in soil using laser-induced breakdown spectroscopy: a method to correct interference lines. *Applied Optics*, v. 53, n. 10, p 2170-2176, 2014.
- PASQUINI, C.; CORTEZ, J.; SILVA, L. M. C.; GONZAGA, F. B., *J. Braz. Chem. Soc.*, 18, 463, 2007.
- RAIJ, B. V.; ANDRADE, J. C.; CANTARELLA, H.; QUAGGIO J. A.; *Análise Química para Avaliação da Fertilidade de Solos Tropicais*. Instituto Agrônomo de Campinas IAC, 285 p, 2001.



AVALIAÇÃO DA TÉCNICA DE ESPECTROSCOPIA DE EMISSÃO ÓPTICA COM PLASMA INDUZIDO POR LASER (LIBS) NO ESTUDO DE DOENÇAS EM CITROS: HLB (GREENING) E CANCRO CÍTRICO

A.C. Ranulfi^{1,2}, A.B. Magalhães², R.A. Romano^{1,2}, E.J. Ferreira², P.R. Villas-Boas², D.M.B.P. Milori²

- (1) Instituto de Física de São Carlos, IFSC/USP, Av. Trabalhador São-Carlense, 400, 13566-590, São Carlos, SP, aniranulfi@gmail.com, renan.romano@gmail.com
(2) Embrapa Instrumentação, Rua XV de Novembro, 1452, 13560-970, São Carlos, SP, habibe.aida@gmail.com, ednaldo.ferreira@embrapa.br, paulino.villas-boas@embrapa.br, debora.milori@embrapa.br

Resumo: O agronegócio é hoje a principal locomotiva da economia brasileira, representando cerca de um terço do PIB. Nesse contexto, o Brasil é o terceiro maior produtor de frutas do planeta, com destaque para a cultura da laranja, em que o país lidera a produção de suco, e conta com uma participação de 85% nas exportações deste produto. Porém, um dos principais fatores atuais que restringem a expansão da citricultura é o controle fitossanitário. Atualmente, dentre as principais doenças dos citros podemos destacar o Huanglongbing (HLB) e o cancro cítrico. Ambas, doenças bacterianas que não têm cura, comprometem a produção e desenvolvimento da fruta e, levam à morte da árvore. Dessa maneira, o monitoramento destas é fundamental para evitar danos aos frutos e a necessidade da erradicação de plantações inteiras. O presente trabalho avaliou o emprego da técnica de Espectroscopia de Emissão Óptica com Plasma Induzido por Laser (LIBS) como forma de diagnóstico destas doenças, se apresentando como uma alternativa às inspeções visuais e ao PCR utilizados atualmente. Para isso, folhas de citros provenientes de plantas sadias, com HLB ou com cancro foram amostradas e medidas. A partir dos dados gerados pela espectroscopia, foram induzidos classificadores por meio da técnica de Regressão por Mínimos Quadrados Parciais. Taxas de acerto em torno 80% e 90% foram alcançadas pelo modelo gerado para o diagnóstico do HLB e do Cancro cítrico, respectivamente. Variações nutricionais significantes de Ca e Mg foram identificadas para o caso das amostras com HLB em comparação com as amostras sadias.

Palavras-chave: citros, greening, cancro cítrico, diagnóstico, espectroscopia de emissão óptica com plasma induzido por laser.

EVALUATION OF LASER-INDUCED BREAKDOWN SPECTROSCOPY (LIBS) IN THE STUDY OF CITRUS DISEASES: HLB (GREENING) AND CITRUS CANCER

Abstract: Agribusiness is now the main locomotive of the Brazilian economy, accounting for about one-third of our Gross Domestic Product (GDP). In this context, Brazil is the third largest fruit producer in the world, with emphasis on the citrus crop, in which the country leads the world production of orange juice, and with a stake of 85% in exports of this product. However, one of the main factors that restrict current profits and the expansion of citrus production is phytosanitary control. Currently, among the major diseases HLB (Greening) and Citrus Canker are highlighted, two bacterial diseases that have no cure and affect yield and fruit development. Therefore, monitoring is essential to prevent damage to fruits and complete eradication of infected orchards. The present study evaluated the use of Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS) techniques as alternative diagnostic methods to visual inspection and PCR technique, currently used. For that, citrus leaves from healthy, HLB or citrus canker infected plants, were sampled and measured. From the generated data by spectroscopy, classifiers were induced through Partial Least Square Regression technique. Success rates around 80% and 90% have been achieved by the generated model for diagnosis of citrus HLB and Canker, respectively. Nutritional changes of Ca and Mg have been identified in HLB plants.

Keywords: citrus, greening, citrus canker, diagnosis, laser-induced breakdown spectroscopy.

1. Introdução

O Brasil é o terceiro maior produtor de frutas do mundo. Nesse contexto, destaca-se a produção de laranjas brasileira, com 16,36 milhões de toneladas em 2012/2013 e deve aumentar em torno de 8% em 2013/2014, segundo a USDA. (UNITED STATES, 2014). É com o suco de laranja que o país confirma sua liderança no mercado: de cada cinco copos de suco de laranja consumidos no mundo, três são produzidos no Brasil. (NEVES et al., 2010) Porém, os principais fatores atuais que limitam os lucros e a expansão da citricultura são os problemas fitossanitários.

rios. Assim, o monitoramento das doenças e pragas é fundamental para evitar danos aos frutos, e a necessidade de erradicação de plantações inteiras. Neste trabalho duas das principais doenças dos citros foram foco de estudo: o Huanglongbing (HLB), também conhecido como greening, e o cancro cítrico.

O HLB é a mais recente e destrutiva doença bacteriana dos citros no Brasil, e é causada pela bactéria *Candidatus Liberibacter asiaticus*. O sintoma inicial do HLB aparece, em um ramo ou galho, que apresenta folhas de coloração amarelada ou verde mais clara. (FILHO; BARBOSA; NASCIMENTO, 2009) Os frutos de plantas contaminadas apresentam-se deformados, mais ácidos e menores. A doença não tem cura, e atualmente, o manejo adotado para uma tentativa de controle são pulverizações para controle do inseto vetor (nome popular - *Diaphorina citri*), plantio de mudas certificadas e erradicação de árvores doentes, identificadas por meio de inspeções visuais frequentes na busca por sintomas da doença (JUNIOR et al., 2009). Para a confirmação da presença da bactéria em campo usualmente é utilizada a técnica PCR (Reação em Cadeia Polimerase), (LI; HARTUNG; LEVY, 2006) uma técnica bastante sensível, porém inviável prática e economicamente para aplicações em larga escala.

Já o Cancro Cítrico, é causado pela bactéria *Xanthomonas citri citri* e constitui-se uma das principais doenças da citricultura pois não existem medidas capazes de eliminá-la completamente do pomar. A doença manifesta-se por lesões em folhas, frutos e ramos, e quando as condições são altamente favoráveis à infecção estas provocam desfolhamento, morte descendente e aborto de frutos (DAS, 2003). Para prevenir o aparecimento do Cancro Cítrico também é feito o plantio de mudas sadias certificadas, a desinfecção de todo material de colheita e, inspeções visuais frequentes para identificação e eliminação da planta do pomar por queima no local (GOTTWALD; GRAHAM; SCHUBERT, 2002).

Apesar dos esforços para controlar o espalhamento das duas doenças, dados de incidência mostram um crescimento alarmante (FUNDECITRUS, 2013). Dessa maneira, o principal objetivo deste trabalho é avaliar o uso da técnica LIBS como uma forma alternativa de diagnóstico eficaz das doenças, e ainda como uma forma de caracterizar e melhor compreender a ação das mesmas. LIBS é uma técnica espectroscópica usada para determinar a composição elementar, e é um método de espectroscopia de emissão atômica que utiliza um plasma gerado por laser como fonte de energia para vaporizar, atomizar e excitar a amostra. (MIZIOLEK; PALLESCHI; SCHECHTER, 2006). Com o resfriamento do plasma, os elétrons excitados retornam aos seus estados fundamentais liberando a energia absorvida na forma de radiação eletromagnética, cujas frequências são características de cada espécie excitada. A identificação dos átomos presentes na amostra se dá pela identificação das linhas de emissão, que constam na literatura (KRAMIDA et al., 2014). Assim, a técnica LIBS busca as alterações químicas que, possivelmente, estão ocorrendo nos órgãos da planta devido à presença da doença, e por meio de ferramentas quimiométricas buscou-se a caracterização de cada uma das classes de amostras estudadas e por fim, o diagnóstico das doenças.

2. Materiais e Métodos

2.1. Amostras

Para as medidas realizadas, as amostras foram folhas de laranjeiras adultas das combinações de Valência enxertadas em Swingle (1) e Valência enxertadas em Laranja Caipira (2), todas oriundas de plantas de pomares comerciais da região de Araraquara. Foram analisadas folhas de classes conhecidas, e designadas por: Sadias, HLB Sintomáticas, HLB Assintomáticas, Cancro Sintomáticas e Cancro Assintomáticas.

2.2. Espectroscopia de emissão óptica com plasma induzido por laser

Foram adquiridos dez espectros por amostra de citros na face abaxial da folha *in natura*. O equipamento utilizado foi um LIBS2500, da Ocean Optics, composto por um *Q-switched* laser de Nd:YAG, com emissão no comprimento de onda de 1064 nm, em pulsos de 8 ns. O sistema de detecção é formado por um conjunto de sete espectrômetros de alta resolução, que englobam a faixa espectral de 189 a 966 nm, com resolução óptica em torno de 0,1 nm.

Os dados espectrais foram primeiramente normalizados pela área de cada uma das sete janelas dos espectrômetros. Em seguida, foi realizada a média dos dados por amostra, já que foram adquiridos 10 espectros por folha. Por fim, os dados de intensidade dos espectros médios foram dados como entrada para a indução de classificadores via Regressão por Mínimos Quadrados Parciais (PLSR), e observadas as taxas de acerto na validação cruzada dos dados como forma de avaliação do desempenho da técnica em discriminar as classes em estudo, e consequentemente a possibilidade de obtenção de um diagnóstico precoce para as doenças.

Resultados e Discussão

O espectro típico das folhas de citros obtido com LIBS no sistema experimental descrito encontra-se ilustrado na Figura 1. Os traços verticais que cortam o espectro dividem cada uma das sete janelas espectrais do sistema.

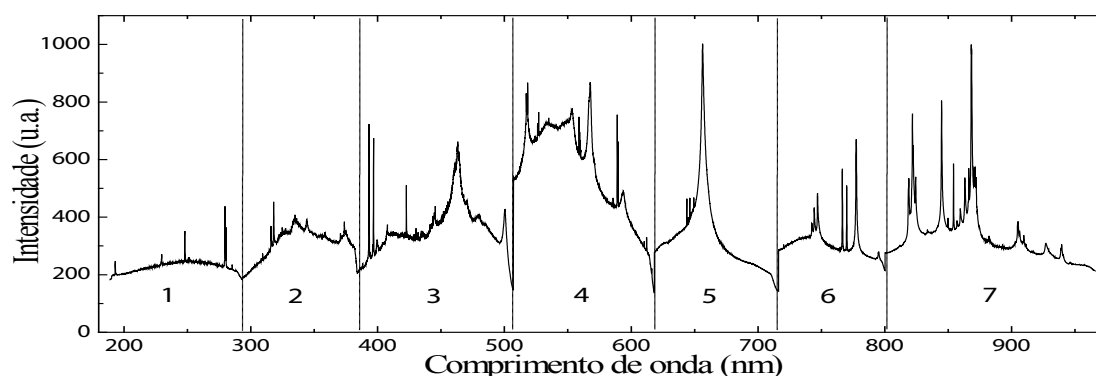


Figura 1. Espectro LIBS típico obtido a partir de folha de citros in natura. Abaixo do espectro estão enumeradas as janelas espectrais, bem como os pontilhados indicam o início e o fim de cada uma delas.

Após normalizar e calcular os dados espectrais pela área de cada uma das sete janelas espectrais, e calcular a média dos dados por amostra, foram avaliadas as taxas de acerto obtidas pela validação cruzada dos dados, para ambas as doenças. Em relação ao HLB, a taxa de acerto alcançada dando como entrada todo o espectro LIBS, foi de aproximadamente 89%, e envolveu as classes Sadia, HLB Sintomática e HLB Assintomática. Para o caso do cancro, essa taxa chegou a quase 97%, e envolveu as classes Sadia, Cancro Sintomática e Cancro Assintomática. Foram avaliadas ainda as taxas de acerto referente ao intervalo de cada espectrômetro para investigar a possibilidade de simplificação do sistema para ir a campo. Os resultados estão na Tabela 1.

Tabela 1. Taxa de acerto global do classificador obtida por meio da validação cruzada em relação à média das amostras para cada espectrômetro. Em destaque os melhores desempenhos.

Intervalos de análise	Taxas de Acerto (%)	
	HLB*	Cancro Cítrico**
Espectrômetro 1	68,4	84,0
Espectrômetro 2	82,9	74,5
Espectrômetro 3	87,2	83,0
Espectrômetro 4	88,9	93,1
Espectrômetro 5	84,6	83,5
Espectrômetro 6	83,8	85,1
Espectrômetro 7	75,2	80,3

*Combinação 1 de copa e porta-enxerto. **Combinação 2 de copa e porta-enxerto.

Em relação ao HLB, os espectros LIBS foram analisados em relação às linhas de emissão, e foram identificados alguns elementos. Dois deles chamaram a atenção por apresentarem diferenças de intensidades entre as classes de folhas avaliadas, demonstrando que de fato ocorrem variações nutricionais na planta devido à presença e ação da doença. A Figura 2 traz alguns picos de Magnésio e Cálcio, em que tais variações foram observadas. Através de tais variações nas intensidades espectrais é possível inferir qualitativamente as alterações nutricionais que podem estar ocorrendo na planta devido à doença.

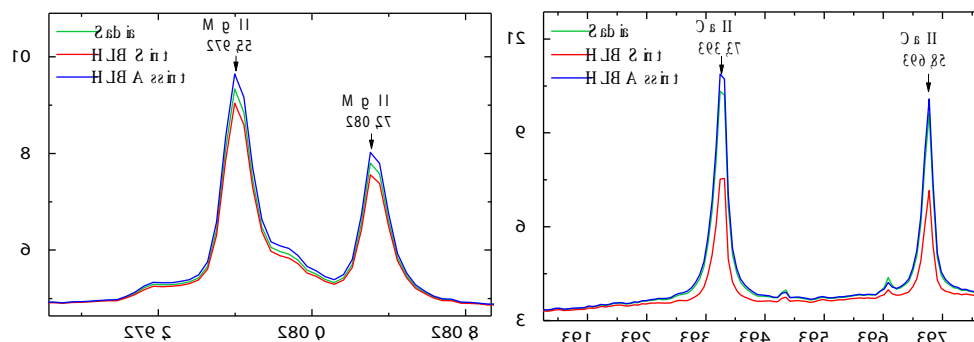


Figura 2. Picos de emissão referentes aos elementos Magnésio e Cálcio, observados através da média por classe de amostras dos espectros LIBS obtidos de folhas de citros.

O magnésio é o centro da molécula de clorofila e, portanto está envolvido na via fotossintética da planta. É conhecido que os níveis de clorofila em uma planta doente com HLB são reduzidos, e desta forma, afetam a con-

centração do nutriente – magnésio - na mesma. O principal sintoma da deficiência de magnésio é a clorose, que se inicia na ponta das folhas maduras, e também a queda prematura de frutos (RUTEC, 2014). Já o Cálcio, elemento que mais variou entre as classes de folhas estudadas, apresentando-se sempre em menor quantidade nas folhas sintomáticas, é necessário para o correto desenvolvimento da planta, principalmente em relação ao crescimento das raízes. É muito importante como constituinte das paredes celulares por formar compostos que a fortalecem, e ainda o íon Cálcio tem se mostrado importante como segundo mensageiro em muitas rotas de sinalização em plantas, incluindo rotas que envolvem a resposta à herbivoria. (HOWE; JANDER, 2008). O Cálcio é um elemento de baixa mobilidade na planta, e sua deficiência pode prejudicar a fixação da mesma ao solo, além de causar sintomas como o desvanecimento da clorofila ao longo das margens da folha e também na nervura central, espessamento e perda de vigor das folhas, mantendo-as pequenas, queda excessiva das folhas e diminuição da produção de frutos, pode apresentar ainda o perecimento de galhos inteiros, e os frutos podem se apresentar disformes, com baixo teor de suco e alto teor de ácidos e sólidos solúveis. (ZEKRI; OBREZA, 2012).

Por fim, foi possível observar um bom desempenho da técnica LIBS para avaliação de nutrição das amostras e busca pelo diagnóstico das duas doenças. Além disso, a técnica possui inúmeras vantagens para este tipo de aplicação, dentre elas, a técnica LIBS é robusta e pouco complexa no que diz respeito à instrumentação, permitindo o desenvolvimento de equipamentos portáteis para análises em campo, de forma rápida e eficaz, sem a necessidade de árduo e demorado preparo de amostras, e sem a produção de resíduos químicos, o que contribui grandemente para práticas sustentáveis na agricultura. A possibilidade de aplicação em larga escala da técnica é outra vantagem.

4. Conclusões

A técnica LIBS demonstrou ter grande potencial no diagnóstico do HLB e do cancro cítrico. Taxas de acerto superiores a 89% foram alcançadas no diagnóstico de ambas as doenças, apresentando-se como uma forma alternativa de diagnóstico, motivando a busca por melhores resultados e incentivando estudos que empreguem a técnica LIBS para outras análises em campo.

Agradecimentos

Os autores são gratos ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (Fapesp) e à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (Capes) pelo financiamento da pesquisa e das bolsas; e à Embrapa Instrumentação pela infraestrutura e apoio fornecidos.

Referências

- DAS, A. K. Citrus canker - a review. *Journal of Applied Horticulture*, v. 5, n. 1, p. 52–60, 2003.
- FUNDO DE DEFESA DA CITRICULTURA (FUNDECITRUS). Levantamentos. 2013. Disponível em: <<http://www.fundecitrus.com.br/levantamentos>>. Acesso em: 26 mar. 2014.
- GOTTWALD, T. R.; GRAHAM, J. H.; SCHUBERT, T. S. Citrus Canker: The Pathogen and Its Impact. *Plant Health Progress*, 2002.
- HOWE, G. A.; JANDER, G. Plant immunity to insect herbivores. *Annual Review of Plant Biology*, v. 59, p. 41–66, 2008.
- JUNIOR, J. B.; FILHO, A. B.; BASSANEZI, R. B.; BARBOSA, J. C.; FERNANDES, G.; YAMAMOTO, P. T.; LOPES, S. A.; MACHADO, M. A.; JUNIOR, P. L.; AYRES, A. J.; MASSARI, C. A. Base científica para a erradicação de plantas sintomáticas e assintomáticas de Huanglongbing (HLB, Greening) visando o controle efetivo da doença. *Tropical Plant Pathology*, v. 34, n. 3, p. 137–145, 2009.
- KRAMIDA, A.; RALCHENKO, Y.; READER, J.; NIST ASD Team. National Institute of Standards and Technology (NIST) Atomic Spectra Database (ver. 5.1). 2013. Disponível em: <http://physics.nist.gov/PhysRefData/ASD/lines_form.html>. Acesso em: 06 maio 2014.
- LI, W.; HARTUNG, J. S.; LEVY, L. Quantitative real-time PCR for detection and identification of *Candidatus Liberibacter* species associated with citrus huanglongbing. *Journal of Microbiological Methods*, v. 66, n. 1, p. 104–115, 2006.
- MIZIOLEK, A. W.; PALLESCI, V.; SCHECHTER, I. Laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS): fundamental and applications. New York: Cambridge University Press, 2006. 640 p.
- NEVES, M.F. O retrato da citricultura brasileira. Ribeirão Preto: Pesquisa e Projetos em Marketing e Estratégia, 2010. Disponível em: <http://www.citrusbr.com.br/download/biblioteca/Apresentacao_Marcos_Fava_evento_valor.pdf>. Acesso em 30 abr. 2014.
- RUTEC: technical manual. The plant nutrients. 14 p. Disponível em: <<http://www.rutec.com/main.html>>. Acesso em: 27 maio 2014.
- SANTOS FILHO, H. P.; BARBOSA, F. F. L.; DO NASCIMENTO, A. S. Greening, a mais grave e destrutiva doença dos citros: nova ameaça à citricultura. *Produto em Foco: citrus*. 2009. Disponível em: <http://www.cnpmf.embrapa.br/publicacoes/produto_em_foco/Citros_31.pdf>. Acesso em: 28 mar. 2014.
- UNITED STATES. Department of Agriculture. Foreign Agricultural Service. Citrus: world markets and trade: january/2014. Disponível em: <<http://apps.fas.usda.gov/psdonline/circulars/citrus.pdf>>. Acesso em: 2 maio 2014.
- ZEKRI, M.; OBREZA, T.A. Plant nutrients for citrus trees. University of Florida - IFAS Extension. p. 1–5, 2012. Disponível em: <<http://edis.ifas.ufl.edu/pdf/SS/SS41900.pdf>>. Acesso em: 20 maio 2014.



OTIMIZAÇÃO DA TÉCNICA DE MICROSCOPIA DE FORÇA QUÍMICA PARA DETECÇÃO DE HERBICIDAS

A.S. Moraes¹, F.L. Leite¹, A.L.D. Moreau², M. Hausen¹

(1) Universidade Federal de São Carlos, UFSCar, Rodovia João Leme dos Santos, km 110, 18052-780, Sorocaba, SP, ariana_smoraes@yahoo.com.br, fabioleit@ufscar.br, hausen@gmail.com

(2) Instituto Federal de São Paulo, IFSP, Avenida João Olímpio de Oliveira, 1561, 18202-000, Itapetininga, SP, aldmoreau@gmail.com

Resumo: Este trabalho aborda estudos voltados à fabricação de “nanobiossensores” construídos através da funcionalização de pontas de microscopia de força atômica (AFM, do inglês *Atomic Force Microscopy*) com monocamadas orgânicas e aplicação na detecção de contaminantes, especificamente, pesticidas. Essas monocamadas possuem terminações em grupos funcionais bem definidos, o que permite a identificação de grupos moleculares. Esta técnica do AFM é chamada de microscopia de força química (CFM, do inglês *Chemical Force Microscopy*). Ênfase foi dada à possibilidade de detecção de herbicidas, tais como atrazina e outros pertencentes aos grupos de herbicidas sulfoniluréias e sulfonilidas, por intermédio de interações específicas, usando a técnica de espectroscopia de força atômica (AFS, do inglês *Atomic Force Spectroscopy*) com pontas funcionalizadas. O sensoramento foi realizado sobre superfícies conhecidas funcionalizadas, como mica e silício. As pontas foram caracterizadas por microscopia de força atômica (AFM) e por microscopia de fluorescência, a fim de evidenciar a presença do anticorpo antiatrazina na amostra. Foram realizados mapas de adesão por Force Volume, a fim de mapear a superfície das amostras e medidas de força pela técnica de CFM em *fluid cell* (célula líquida), a partir das quais foi possível analisar as diferenças nas dinâmicas de interação entre o anticorpo e os herbicidas, sendo a interação entre o anticorpo antiatrazina e o atrazina maior que com os demais herbicidas. Assim, os resultados aqui apresentados são promissores no estudo para a construção de superfícies inteligentes, ou seja, no desenvolvimento de nanobiossensores para a detecção de herbicidas a partir da otimização da técnica de CFM.

Palavras-chave: nanobiossensor, AFM, antiatrazina, atrazina, CFM.

OPTIMIZATION OF CHEMICAL FORCE MICROSCOPY TECHNIQUE FOR HERBICIDES DETECTION

Abstract: This work concerns about the development of “nanobiosensors” constructed by functionalization of the tips of atomic force microscope (AFM). Thus is discussed the functionalization process performed with organic monolayers and its application to detect contaminants, specifically pesticides. These monolayers have well-defined functional groups terminations, which allow the identification of molecular groups. This AFM technique is called chemical force microscopy (CFM). Emphasis was given to the possibility of detection of herbicides, such as atrazine and other groups belonging to the sulfonilurea herbicides and sulfonilides, through specific interactions, using the technique of atomic force spectroscopy (AFS) with functionalized tips. The sensing was performed on known functionalized surfaces as mica and silicon. The tips were characterized by atomic force microscopy (AFM) and fluorescence microscopy in order to verify the presence of the antiatrazine antibody in the sample. Adhesion maps by Force Volume were performed in order to map the samples surface. Force measurements by CFM technique in cell fluid (liquid cell) were performed, from which it was possible to analyze the differences in the interaction dynamics between antibody and herbicides. Results showed that the interaction between the antiatrazine and atrazine was greater than the other herbicides. The results presented in this study are promising in what concern the construction of smart surfaces, i.e. nanobiosensors for the detection of herbicides, with the optimization of the CFM technique.

Keywords: nanobiosensor, AFM, antiatrazine, atrazine, CFM.

1. Introdução

Este projeto aborda, principalmente, o desenvolvimento de “superfícies inteligentes” (SI) para serem empregadas na confecção de *nanobiossensores* usados na detecção de contaminantes. As SI foram construídas com a funcionalização química de superfícies de pontas do microscópio de força atômica (AFM, do inglês *Atomic Force Microscopy*), usando camadas de biomateriais que possuem terminações em grupos funcionais bem definidos, o que permite a identificação de grupos moleculares. Esta última técnica é mais conhecida como microscopia de

força química (*CFM*, do inglês *Chemical Force Microscopy*) (DUWEN; NYSTEN, 2001). O conceito de modificação química das pontas para torná-las sensíveis a interações moleculares específicas foi introduzido por Florin et al. (1994), os quais empregaram pontas funcionalizadas para estudar forças específicas por meio de curva de força (*AFS*). Desde então tais técnicas têm sido bastante usadas (BUTT et al., 2005), mas o uso do *AFS* (do inglês *Atomic Force Spectroscopy*) no sensoriamento ambiental ainda é escasso, desta forma, é necessário e instigante explorar a versatilidade da técnica de *AFS* na fabricação de nanobiossensores específicos para detecção e entendimento do mecanismo de ação de pesticidas.

Utilizamos o anticorpo antiatrazina, ligante que foi imobilizado na ponta do *AFM*. O processo de funcionalização foi estudado via medidas de curva de força (*CFM* e *AFS*), que fornece subsídios para o desenvolvimento do processo de funcionalização.

Nas últimas décadas, ao invés de usar *CFM*, vêm-se usando métodos imunoquímicos (NUNES, 2004) e métodos uni ou multiresíduos envolvendo a cromatografia a gás (GC), cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC) (AOAC, 1995) e sensores interdigitados (BORATO et al., 2006), o que enriquecem as possibilidades de investigação nessa área de pesquisa usando a técnica de *AFM*.

O conhecimento obtido neste projeto permitiu e permitirá um maior entendimento da interação enzima-substrato, objetivando a utilização da enzima no processo de fabricação de nanobiossensores para a detecção de herbicidas, além de um maior entendimento da interação anticorpo-substrato no reconhecimento de seu ligante específico.

2. Materiais e Métodos

2.1. Microscopia de Força Atômica (*AFM*)

Todas as medidas e imagens realizadas neste trabalho foram feitas utilizando o *AFM* da Veeco MultiMode, com controlador Nanoscope V, com sistema PicoForce para *AFS*, do laboratório do Grupo de pesquisas em Nanoneurobiofísica (GNN), da Universidade Federal de São Carlos, *Campus* Sorocaba.

2.2. Desenvolvimento de “superfícies inteligentes” através da funcionalização química e imobilização do anticorpo anti-atrazina

2.2.1. Funcionalização química

Tanto as placas de Si_3N_4 utilizadas para a caracterização, que simulam as pontas do *AFM*, quanto micas muscovitas utilizados neste trabalho para o estudo da interação anticorpo-herbicida foram submetidas à funcionalização química para posterior investigação das monocamadas depositadas nos substratos e, no caso dos *cantilevers*, para o desenvolvimento das “superfícies inteligentes”. Para o desenvolvimento dessas superfícies foram realizadas funcionalizações de placas de Si_3N_4 . Quando a superfície se tratou de mica muscovitas, a superfície foi clivada com fita adesiva, a fim de eliminar impurezas inorgânicas e irregularidade da superfície. Após, foi realizada esterilização das superfícies a serem utilizadas em UV e ozônio no ProCleaner™ (UV.PC.220, BioforceBiosciences) por 20 min para eliminação de impurezas orgânicas. Após o preparo da câmara de reação com fluxo de nitrogênio por 10 min para tornar o ambiente inerte e propício para a funcionalização, as superfícies, após a esterilização, foram submetidas à funcionalização por evaporação gasosa na câmara de reação, juntamente com 40 μL de trietilamina (99%, Sigma-Aldrich, St. Louis, MO) que mantém o pH de neutro à levemente básico no substrato, e com 40 μL de 3-aminopropiltriethoxissilano (APTES – 98%, Sigma-Aldrich, St. Louis, MO), durante 45 min.

2.2.2. Imobilização do anticorpo anti-atrazina nas ponta e placas de Si_3N_4

Após a funcionalização, foi imobilizado o anticorpo monoclonal anti-atrazina (LSBio-LifeSpanBiosciences, Inc) com deposição de 20 μL deste em uma solução preparada com 0,004g de 1-etil-3-(3-dimetilaminopropil)-carbodiimida (EDC, Sigma-Aldrich, St. Louis, MO) diluídos em 1mL de tampão fosfato salino (PBS, pH 7,4); o substrato foi imerso na solução e mantido na geladeira por 2 horas, após foi lavado por três vezes com PBS. Em seguida, o substrato foi imerso em solução de caseína preparada com 0,02 g de leite em pó desnatado diluídos em 1 mL de água MiliQ e mantido em estufa a 37°C por 1 hora, após foi lavado três vezes com água MiliQ e armazenada no dessecador para secagem quando as medidas foram realizadas em ambiente com umidade controlada, no caso das medidas em célula líquida, as medidas foram realizadas imediatamente.

2.2. Caracterização da superfície de Nitreto de Silício (Si_3N_4)

2.3.1. Caracterização dos *cantilevers* de Si_3N_4 por microscopia de fluorescência

Foram utilizados *cantilevers* de *AFM* de Si_3N_4 (nitreto de silício, NT-MDT, Molecular Devices and Tools NanoTechnology). Para a caracterização dos *cantilevers* foi utilizado o microscópio trinocular de fluorescência do Laboratório de Biologia Estrutural e Funcional (LBEF – UFSCar, *Campus* Sorocaba) da marca Leica DM 4000B, com câmera digital acoplada, modelo DFC310 FX, da Leica.

Após a funcionalização e imobilização dos *cantilevers*, foram adicionados às amostras 20 μL de solução preparada com 0,01 g de fluorescamina ($\geq 98\%$, TLC, Sigma-Aldrich®) dissolvidas em 100 μL de dimetilsulfóxido (DMSO). As amostras foram depositadas em lâminas de vidro e imersas na solução de fluorescamina por 5 min para conjugação; depois, foram lavadas em água deionizada MilliQ® para posterior observação no microscópio de fluorescência.

Foram submetidos à funcionalização com fluorescamina dois substratos limpos e sem funcionalização; dois substratos funcionalizados com APTES e trietilamina e dois substratos funcionalizados com APTES e trietilamina e com anti-atrazina imobilizado.

A fim de detectar a presença do anticorpo no *cantilever* foram realizadas as visualizações no microscópio de fluorescência e as imagens foram adquiridas por câmera digital em sistema da Leica®.

3. Resultados e Discussão

3.1. Caracterização da superfície da placa de Nitreto de Silício (Si_3N_4) por microscopia de fluorescência

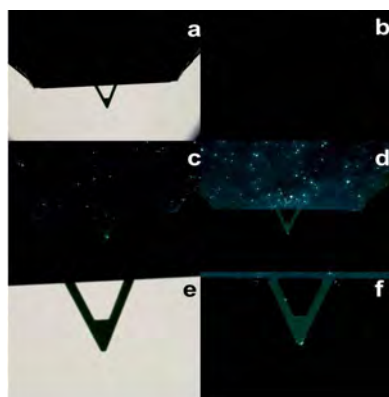


Figura 1. Imagens de microscopia (a) no modo *brightfield* (sem a incidência de UV); e com a incidência de UV (b, c, d, f) e modificada quimicamente com fluorescamina, sendo que: (b) ponta apenas com fluorescamina não mostrou fluorescência; (c) ponta funcionalizada apenas com APTES e trietilamina, baixa fluorescência; (d) ponta funcionalizada com APTES, trietilamina, com anti-atrazina imobilizado, com intensa fluorescência em relação à ponta sem a anti-atrazina imobilizado; (e) foto “a” e (f) foto “d” em detalhe. (Imagens obtidas em baixo aumento).

É possível observar a fluorescência do *cantilever* funcionalizado, evidenciando a presença do anticorpo na amostra na Figura 1f, comparada com a imagem obtida do *cantilever* em modo *brightfield* (Fig 1e).

3.2. Otimização das técnicas de funcionalização para desenvolvimento do Nanobiossensor (superfície inteligente)

Nos últimos dois anos têm sido realizados alguns estudos para a modificação química de *cantilevers* com enzimas, no desenvolvimento de nanobiossensores para detecção de contaminantes ou herbicidas com a utilização do *AFM* em ambiente com umidade controlada (DEDA et al., 2012), a fim de se desenvolver uma ferramenta com especificidade de reconhecimento molecular.

Para analisar a dinâmica de interação entre a ponta com antiatrazina imobilizado e os diferentes substratos, no estudo da interação do herbicida metsulfuron-metil com o antiatrazina foram obtidos valores de força de adesão com a ponta não funcionalizada de $(0,3 \pm 0,3)$ nN; para o sistema de interação anticorpo-herbicida de $(0,4 \pm 0,2)$ nN, e para o sistema inibido de $(0,3 \pm 0,2)$ nN. As forças de adesão obtidas para o herbicida (2,4)-D foram de $(0,3 \pm 0,2)$ nN para as medidas com ponta não funcionalizada; $(0,2 \pm 0,1)$ nN para o sistema de interação anticorpo-herbicida, e $(0,2 \pm 0,1)$ nN para o sistema inibido. As medidas obtidas pela interação do antiatrazina com seu ligante específico, herbicida atrazina, apresentaram valores de força de adesão de $(0,5 \pm 0,3)$ nN com a ponta não funcionalizada; $(0,5 \pm 0,4)$ nN para o sistema de interação anticorpo-herbicida, e $(0,4 \pm 0,2)$ nN para o sistema inibido.

A fim de investigar se as diferenças encontradas nos valores de força de adesão obtidos nos quatro tratamentos são significativas, as medidas foram plotadas em um gráfico de *box-plot* (Fig 2).

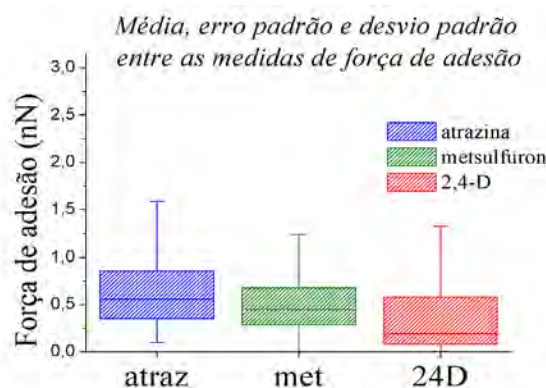


Figura 2. *Box-plot* das medidas de força de adesão dos três tratamentos: substrato funcionalizado com atrazina, metsulfuron-metil e (2,4)-D, varrido com ponta funcionalizada e com antiatrazina imobilizado.

4. Conclusões

Com este trabalho foi possível obter resultados relevantes e promissores para o estudo da interação específica entre anticorpo e seu ligante, uma vez que foi possível realizar a caracterização dos substratos e do *cantilever*, evidenciando a presença das biomoléculas envolvidas neste sistema de interação para detecção do herbicida, principalmente o anticorpo antiatrazina imobilizado no *cantilever*.

Os valores de adesão obtidos, embora sem diferença estatisticamente significativa, mostrou uma tendência de distinção na especificidade da interação entre o antiatrazina e os herbicidas, tendo sido os valores de adesão da interação entre o antiatrazina e o atrazina maiores, confirmando a detecção do herbicida na amostra.

Agradecimentos

Agradecimento à FAPESP pelo financiamento do projeto, processo nº 2013/04320-0.

Referências

- AOAC – Association of Official Analytical Chemists, Official Methods of Analysis, 18th edn. AOAC International, Airlington, USA, 1995.
- BORATO, C. E.; LEITE, F. L.; OLIVEIRA JR, O. N.; MATTOSO, L. H. C. Efficient taste sensors made of bare metal electrodes. *Sensors Letters*, v. 4, n. 2, p. 155-159, 2006.
- BUTT, H. J.; CAPPELLA, B.; KAPPL, M. Force measurements with the atomic force microscope: Technique, interpretation and applications. *Surface Science Reports*, v. 59, p. 1-152, 2005.
- DEDA, D. K.; BUENO, C. C.; RIBEIRO, G. A.; MORAES, A. S.; GARCIA, P. S.; LEITE, F. L. *Current Microscopy Contributions to Advances in Science and Technology* (Org. A. Méndez-Villas). Formatex, 2012.
- DUWEZ, A. S.; NYSTEN, B. Mapping Aging Effects on Polymer Surfaces: Specific Detection of Additives by Chemical Force Microscopy. *Langmuir*, v.17, n. 26, p. 8287-8292, 2001.
- FLORIN, E. L.; MOY, V. T.; GAUB, H. E. Adhesion forces between individual ligand-receptor pairs. *Science*, v. 264, n. 5157, p. 415-471, 1994.
- NUNES, G. S. Métodos imunoquímicos para análise de resíduos de pesticidas: Revisao. *Revista Analytica*, v. 10, p. 50-59, 2004.



MICROTOMOGRÁFIA DE RAIOS-X APLICADA AO ESTUDO DA QUALIDADE FÍSICA DO SOLO

C.L. Tseng¹, M.C. Alves², S.N. Souto-Filho², E.J. Souza², S. Crestana³

- (1) Universidade de São Paulo, USP, Av. Trabalhador São-Carlense, 400, 13566-590, São Carlos, SP, chientlt86@gmail.com
(2) Faculdade de Engenharia, Universidade Estadual Paulista “Júlio Mesquita Filho”, UNESP, Avenida Brasil Centro, 56, 15385-000, Ilha Solteira, SP, mcalves@agr.feis.unesp.br, sebastiaosouto87@gmail.com, epitacio_jose@hotmail.com
(3) Embrapa Instrumentação, Rua Quinze de Novembro, 1452, Centro, 13560-970, São Carlos, SP, silvio.crestana@embrapa.br

Resumo: O uso de micro-CT de raios-X no estudo de propriedades físicas do solo vem se destacando como um meio promissor de análise, pois o micro-CT é capaz de fornecer informações em duas e três dimensões sem perturbar a estrutura interna do solo. O presente trabalho teve como objetivo demonstrar o potencial e a aplicação de microtomografia no estudo da qualidade física do solo. Assim, com os resultados deste trabalho foi possível mostrar: A potencialidade de micro-CT nas determinações qualitativas do solo, no caso a interpretação das imagens tomográficas em três distintos planos de corte. Além disso, possível descrever as vantagens e as limitações dos dois microtomógrafos, modelo 1172 e 1176 - Bruker, na pesquisa de solo. Portanto, pode-se concluir que o microtomógrafo é uma ferramenta útil para avaliação e análise das propriedades físicas do solo e consequentemente valiosa para auxiliar pesquisadores e tomadores de decisão.

Palavras-chave: microtomógrafo modelo 1172 e modelo 1176 - Bruker, densidade do solo, degradação do solo, imagens tomográficas.

APPLICATION OF X-RAY MICROTOMOGRAPHY IN THE STUDY OF SOIL PHYSICAL PROPERTIES

Abstract: The use of X-ray micro-CT in soil physical properties studies has emerged as a promising means of analysis, because the micro-CT is able to provide information on two and three dimensions without disturbing the soil's internal structure. This paper aims to show the potential of microtomography in the study of soil physical quality. Thus, the results show that: The potential of micro-CT in soil qualitative measures is the interpretation of CT images in three different cutting planes. It was also possible to describe the advantages and limitations of both microtomography, model 1172 and 1176 - Bruker, in soil research. Therefore, it is possible conclude that the microtomography is a useful tool for assessment and analysis of the physical properties of the soil for soil scientists and decision-makers.

Keywords: microtomography Model 1172 and Model 1176 - Bruker, soil density, soil degradation, tomographic images.

1. Introdução

Inicialmente a tomografia era apenas usada na área de medicina. Mais tarde foi introduzida também em outros campos da ciência, tais como engenharia, agronomia, biologia, física, química, etc. (PIRES et al., 2010). As excelentes informações quantitativas e qualitativas obtidas nas análises morfológicas bi e tridimensionais, de forma não invasiva e não destrutiva, tornaram o uso da técnica de tomografia computadorizada cada vez mais popular.

As primeiras aplicações de tomografia computadorizada (TC) na ciência de solo foram obtidos com os trabalhos de Petrovic (1982), Hainsworth & Aylmore (1983), Crestana et al. (1985) e Vaz et al. (1992). Atualmente existem cinco linhas principais de pesquisa do solo utilizando a TC de raios-x que são: 1- A classificação e separação das fases do solo; 2- Mineralogia do solo; 3- Constituintes orgânicos; 4- Quantificação das propriedades físicas do solo; e 5- Diferenciação das características bióticas, segundo Helliwell et al. (2013).

Os equipamentos hoje encontrados utilizam diversas fontes de emissão, tais como raios-x, gama, nêutron e pósitron (PIRES et al., 2010). Geralmente a resolução espacial dos tomógrafos comerciais (TC) e microtomógrafos (micro-CT), apresenta resolução variando de 1µm a 250 µm (CNUdde; BOONE, 2013).

Dentre os softwares de processamento digital das imagens, qualitativa e quantitativamente, utilizados pelos cientistas do solo, no momento vale a pena citar: Mathematic, ImageJ, CT-Analyser, Matlab, Avizo, VGSstudio Max, MAVI, Blob3D, Pore3D, 3DMA-Rock Morpho + e Fiji. Há também outros softwares com menor frequência de uso, como: Macroview, 3D-Doctor, Amide. (CNUdde; BOONE, 2013) e (TAINA et al., 2007).

A metodologia desta pesquisa consistiu em utilizar os microtomógrafos comerciais, disponibilizados pela Embrapa-Instrumentação e a Faculdade de Odontologia da UNESP, para adquirir as projeções tomográficas de amostras de solo e reconstruir essas projeções em imagens bidimensionais por meio de software NRecon. Posteriormente, essas imagens foram processadas por software de análise CT-Analyser e Data-Viewer para obter as informações qualitativas e quantitativas do solo estudado (TSENG, 2013).

O objetivo principal deste trabalho foi mostrar o potencial de microtomógrafos de raios-x nos estudos qualitativo e quantitativo da qualidade física do solo. E por fim, como resultado adicional, realizar a comparação entre dois equipamentos com resoluções diferentes.

2. Material e Métodos

2.1 Área de estudo e coleta de amostras

As amostras de solo foram coletadas na Fazenda de Ensino e Pesquisa Produção Animal da Universidade Estadual Paulista (UNESP), Campus de Ilha Solteira, situada no município de Selvíria - MS, à margem direita do rio Paraná. O local é caracterizado pelos vestígios da implantação da Usina Hidrelétrica de Ilha Solteira, onde foram retirados 8,6m de solo. O estudo foi realizado no subsolo com presença de horizonte B remanescente. Desde 1969, a área ficou exposta e apresenta forte compactação superficial e baixa presença de vegetação. A partir de 1992 foram implantados procedimentos de recuperação nessa área.

O solo da área experimental é um Latossolo Vermelho distrófico e sua classe textural é franco-argila-arenosa. A pluviosidade anual em média da região é de 1.370 mm. As temperaturas médias são aproximadamente 23.5°C, com a umidade relativa do ar entre 70- e 80% (DEMATTÊ, 1980). Esse solo é caracterizado pelo avançado estágio de intemperização, pH ácido e é típico das regiões equatoriais e tropicais (EMBRAPA, 2013).

As amostras foram coletadas em seis áreas submetidas a diferentes sistemas de recuperação: I - Controle (vegetação nativa do Cerrado); II - Solo cultivado com pastagem degradada; III - Solo com pastagem recuperada; IV - Solo manejado com *Astronium fraxinifolium* (Gonçalo-alves) + *Brachiaria decumbens* + Lodo de esgoto (AF+B+LE); V - Solo degradado (remanescente da construção de usina hidrelétrica); VI - Solo recuperado (aplicação de adubação verde durante sete anos, de 1992 a 1999, e depois cultivado com *Brachiaria decumbens*). Para cada local de coleta, foram selecionadas três profundidades do horizonte B para realização desse trabalho: a) 0 - 10 cm e b) 10 - 20 cm e c) 20 - 30 cm, constituindo no total de 162 amostras.

2.2. Aquisição e a reconstrução de imagens tomográficas

A aquisição das projeções e a reconstrução de imagens bidimensionais foram adquiridas a partir da utilização do microtomógrafo de raios-x de alta resolução (modelo 1176 Skyscan, Bélgica) da Faculdade de Odontologia da UNESP - Araraquara e, parcialmente, da Embrapa Instrumentação Agropecuária - São Carlos.

Primeiramente as amostras foram posicionadas dentro do microtomógrafo, em seguida foram obtidas as projeções tomográficas com os parâmetros pré-selecionados (VAZ et al., 2011). Em seguida, as projeções tomográficas foram reconstruídas bidimensionalmente por software NRecon. Com base nessas imagens reconstruídas, as propriedades físicas foram adquiridas pelo software CT-Analyser. Por fim, utilizou-se o software *DataViewer* para se obter a visualização das imagens tomográficas em três distintos planos.

3. Resultados e Discussão

3.1. Curva de coeficiente de atenuação

De acordo com os resultados obtidos no experimento, foi traçado um gráfico relacionando o coeficiente de atenuação com a Unidade Hounsfield. A equação linear obtida permitiu o cálculo de densidade por meio de Unidade de Hounsfield proveniente das imagens tomográficas, demonstrando que, o método utilizado é de investigação não destrutiva e não invasiva (CRESTANA, 1985 e PEDROTTI et al., 2003).

3.2. Visualização morfológica dos solos: Transversal, sagital e coronal

As imagens tomográficas permitiram uma visualização clara das estruturas morfológicas dos solos. Com o auxílio do software *DataViewer*, foi possível fazer cortes em três planos distintos: transversal, sagital e coronal, permitindo a escolha da seção de cortes de interesse (Figura 1, 2 e 3). Notou-se que, pela visualização não importa qual tipo de plano utilizado, as características físicas e ambientais da amostra permanecem as mesmas.

Observou-se que o solo do tratamento controle (cerrado) apresenta grande heterogeneidade na sua distribuição de tamanho de agregados e poros em comparação aos demais tratamentos. O solo recuperado (tratamento VI) é o mais próximo do solo natural de cerrado. Em seguida, aparece o solo tratado com AF+B+LE e, por último, a pastagem recuperada. O solo retirado da pastagem degradada apresenta uma aparência semelhante à do solo degradado.

Nos planos sagitais e coronais foram identificadas diversas rachaduras no solo degradado e tratado com AF+B+LE. No caso do solo tratado deve associar-se a ação desintegradora da planta nativa *Astronium fraxinifolium* (Gonçalo-alves), adição de matéria orgânica proveniente do lodo de esgoto e rendimento de matéria verde da *Brachiaria decumbens* (ALVES & CAMPOS, 2008).

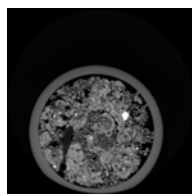


Figura 1. Corte transversal do solo de cerrado

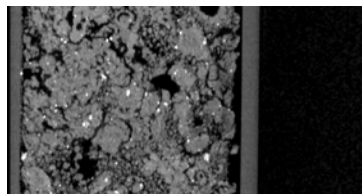


Figura 2. Corte sagital do solo de cerrado

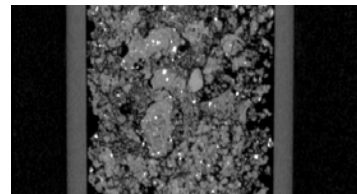


Figura 3. Corte coronal do solo de Cerrado (c)

3.3. As vantagens e desvantagens entre os microtomógrafos Skyscan modelos 1172 e 1176

O microtomógrafo de alta resolução modelo 1172 é mais indicado para materiais densos devido ao seu intervalo e flexibilidade na escala dos pixels, com precisão variando na casa de micrômetros, um fator bastante atrativo para investigar as propriedades e comportamentos de solos. Embora o modelo 1176 possua alto desempenho e alta resolução espacial in-vivo, ele é mais indicado para pesquisas clínicas. Além do mais, existem apenas três resoluções pré-fixadas pelo fabricante: 9, 18 e 35µm.

O sistema de detecção dos dois modelos é outra grande diferença entre eles. No modelo 1172 as amostras são colocadas no centro de um suporte giratório enquanto recebe energia proveniente da fonte de raios-x, projetada sobre os detectores fixos que estão posicionados atrás da amostra. No modelo 1176 as amostras são posicionadas sobre um suporte fixo, enquanto recebem a energia da fonte de raios-x e os detectores giram ao seu redor. Uma vantagem desse sistema é que as pequenas partículas sofrem menos perturbação durante a aquisição das projeções comparado com o modelo 1172.

A respeito da otimização de tempo, o modelo 1176 possui uma vantagem em relação ao modelo 1172, que é a possibilidade de fazer aquisição de várias amostras de uma única vez. Isso acontece porque o modelo 1172 só faz aquisição de uma amostra de cada vez e o usuário necessita recolocar os parâmetros toda vez que for utilizá-lo. O modelo 1176 otimiza o tempo para o usuário que não exige análise com resolução específica, porque pode-se colocar o conjunto de amostras sem necessidade de recolocar os parâmetros.

4. Conclusões

As imagens tomográficas associados ao software *DataViewer* são meios promissores para a investigação de morfologia e propriedades físicas do solo em planos distintos. Conforme o esperado a distribuição de poros e agregados na imagens do solo recuperado (tratamento VI) é o mais próximo do solo de controle (tratamento I), em seguida o solo tratado com AF+B+LE (tratamento IV) e por fim, o solo de pastagem recuperada (tratamento III). Enquanto o solo de pastagem degradada (tratamento II) é o mais próximo de solo degradado (tratamento V).

Recomenda-se o uso do microtomógrafo Skyscan modelo 1172 para investigação de solos quando exige imagem de alta resolução. O modelo 1176 é sugerido para estudos que exigem maior otimização do tempo.

Agradecimentos

À Embrapa Instrumentação - São Carlos e a Faculdade de Odontologia da UNESP, Campus Araraquara pela disponibilidade de laboratórios e equipamentos. À Faculdade de Engenharia da UNESP, Campus Ilha Solteira pela cooperação técnica. Aos técnicos do Laboratório de Técnicas Nucleares Paulo Renato Orlandi Lasso e Luis Francisco Mattêo Ferraz pelo apoio técnico, aos revisores do artigo pela correção e sugestões e a CAPES, pelo apoio financeiro.

Referências

- ALVES, M. C.; CAMPOS, F. S. Uso de lodo de esgoto na reestruturação de solo degradado. R. Bras. CI. Solo, v. 32, p. 1389-1397, 2008.
- CNUDE, V.; BOONE, M. N. High-resolution X-ray computed tomography in geosciences: A review of the current technology and applications. Earth-Science Review, v. 123, p. 1-17, 2013.
- CRESTANA, S.; MASCARENHAS, S.; POZZI-MUCELLI, R. S. Statical and dynamical three dimensional studies of water in soil using computed tomography scanning. Soil Science, Baltimore, v. 140, p. 326-332, 1985.
- DEMATTÊ, J. L. I. Levantamento detalhado dos solos dos campus experimental de Ilha Solteira. Piracicaba: Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz", p. 131, 1980.
- EMBRAPA, Sistema Brasileiro de Classificação de Solos. Brasília: Embrapa, 2013.
- HAINSWORTH, J. M.; AYLMOORE, L. A. G. Water extraction by single plant roots. Australian Journal of Soil Research, v.21, p.435-440, 1983.

- HELLIWELL, J. R.; STURROCK, C. J.; GRAYLING, K. M.; TRACY, S. R.; FLAVEL, R. J.; YOUNG, I. M.; WHALLEY, W. R.; MOONEY, S. J. Application of X-ray computed tomography for examining biophysical interactions and structural development in soil systems: a review. *European Journal of Soil Science* v.64, p. 279-297, 2013.
- PEDROTTI, A.; PAULETTO, E. A.; CRESTANA, S.; CRUVINEL, P. E. ; VAZ, C. M. P.; NAIME, J. M.; SILVA, A. M. Tomografia computadorizada aplicada a estudos de um Planossolo. *Pesq. agropec. bra.* Brasília, v. 38, n. 7, p. 819-826, 2003.
- PETROVIC, A. M.; SIEBERT, J. E.; RIEKE, P. E. Soil bulk density in three dimension by computed tomography scanning. *Soil Science Society of America Journal*, Madison, v.46, p. 445-450, 1982.
- PIRES, L. F.; BORGES, J. A. R.; BACCHI, O. O. S.; REICHARDT, K. Twenty-five years of computed tomography in soil physics: a literature review of Brazilian contribution. *Soil & Tillage Research*, v. 110, n. 2, p. 197-210, 2010.
- TAINA, I. A.; HECK, R. J.; ELLIOT, T.R. Application of X-ray computed tomography to soil science: A literature review. *Can. J. Soil Sci*, 2007. 20 p. Disponível em:
< <http://pubs.aic.ca/doi/pdf/10.4141/CJSS06027>>. Acesso em: 25 aug. 2014.
- TSENG, C. L. Tomografia Computadorizada de Raios-X Aplicada à Análise da Qualidade Ambiental de Solo no Entorno da Usina Hidrelétrica de Ilha Solteira – SP. 2013, 92p. Dissertação (Mestrado em Ciências da Engenharia Ambiental) – Universidade de São Paulo, USP, São Carlos, 2013.
- VAZ, C. M. P.; CRESTANA, S. ; REICHARDT, K. . Tomografia computadorizada na avaliação da compactação de solos. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, Campinas, v. 16, p. 153-159, 1992.
- VAZ, C. M. P.; DE MARIA, I. C.; LASSO, P. O.; TULLER, M. Evaluation of an advanced benchtop micro-computed tomography system for quantifying porosities and poro-size distributions of two Brazilian oxisols. v. 75, n. 3, p. 832-841, 2011.



CARACTERIZAÇÃO DA MATÉRIA ORGÂNICA DE ESPODOSSOLO PROFUNDO DA REGIÃO DE SÃO GABRIEL DA CACHOEIRA NA AMAZÔNIA

N.L. Aissa¹, M.M. Serra¹, C.R. Montes², W.T.L. da Silva¹, D.M.B.P. Milori¹

(1) Embrapa Instrumentação, Rua XV de Novembro, 1452, 13560-970, São Carlos, SP,
natalia.aissa@outlook.com, marisol_serra@hotmail.com, wilson.lopes-silva@embrapa.br,
debora.milori@embrapa.br

(2) Centro de Energia Nuclear na Agricultura, CENA/USP, Avenida Centenário, 303, 13400-970, Piracicaba, SP,
crmlauar@usp.br

Resumo: A Amazônia possui grandes depósitos de matéria orgânica no solo (MOS), sendo boa parte em horizontes B húmicos profundos (Bh) presentes em espodosolos na bacia do Rio Negro. A caracterização da MOS ocorre pelo uso de análises químicas e espectroscópicas. Este estudo tem a finalidade de caracterizar a MOS presente em espodosolo da Amazônia, às margens do rio Uaupés, na região de São Gabriel da Cachoeira (AM), denominadas UAU2 (00°05'33,9"N; 67°21'11,6"O) e UAU413 (00°10'11,2"N; 67°48'56,3"O). Ambas as amostras mostraram comportamento semelhante no que se diz respeito à porcentagem de carbono em comparação à fluorescência. Os resultados obtidos até o momento indicam que conforme a profundidade aumenta, os estoques de carbono tendem a aumentar conforme esperado para os espodosolos da Amazônia.

Palavras-chave: matéria orgânica do solo, espodosolo, Amazônia, fluorescência induzida por laser.

ANALYSIS OF DEEP SPodosol ORGANIC MATTER FROM SÃO GABRIEL DA CACHOEIRA IN THE AMAZON BASIN

Abstract: Amazon has large deposits of soil organic matter (SOM), including those present in deeper B humic profiles (Bh) in the Rio Negro basin Spodosols. The characterization of SOM occurs by chemical and spectroscopic analyses. This study aims to characterize the SOM present in Amazonian Spodosol, on the banks of the river Uaupés, in the region of São Gabriel da Cachoeira (AM), called UAU2 (00°05'33,9"N; 67°21'11,6"O) and UAU413 (00°10'11,2"N; 67°48'56,3"O). Both samples showed similar behavior regarding to percentage of carbon and laser-induced fluorescence. The results obtained so far indicate that as the depth increases, the carbon stocks have tendency to rise, as expected for Amazon Spodosols.

Keywords: soil organic matter, Spodosol, Amazon.

1. Introdução

A Amazônia apresenta uma extensa área de Espodosolos que são caracterizados pela presença de horizontes arenosos espessos que recobrem os horizontes argilosos. A matéria orgânica produzida nos horizontes superficiais atravessa os horizontes arenosos por meio de água de percolação, sendo transferida para horizontes mais profundos. Com isso, ocorre o acúmulo de matéria orgânica na região de transição entre os horizontes arenosos e argilosos (horizontes espódicos Bh).

Mais de 18% da região amazônica é coberta por sistemas Latossolo-Espodosolo (RADAM BRASIL, 1978), que são caracterizados pela justaposição de Espodosolos (ES) e Latossolos nas mesmas unidades de paisagem (LUCAS et al., 1984; LUCAS et al., 2012).

Segundo Fontana (2009), a importância da MOS em estudos de pedologia e classificação dos solos está diretamente relacionada com os teores de carbono orgânico presentes nesse solo e seu grau de decomposição a partir do teor de fibras. Os diversos compostos presentes na MOS, através do processo de humificação, resultam na formação de substâncias com estruturas químicas mais complexas e de maior estabilidade do que os materiais que as originaram, denominadas substâncias húmicas, frações húmicas ou ainda frações orgânicas (ácidos fúlvicos, ácidos húmicos e humina), participando efetivamente de diferentes processos e reações que ocorrem nos solos.

Um dos desafios atuais dos cientistas é propor novos modelos com capacidade para avaliar e compreender, de forma rápida, a dinâmica do carbono e outros elementos presentes nos solos da Amazônia.

Segundo Milori et al. (2006) a partir da técnica de Fluorescência Induzida por Laser (FIL) é possível quantificar a humificação de amostras de solo com mínimo preparo. Segundo os autores, isto é possível devido ao fato de que os sinais de fluorescência são emitidos em sistemas rígidos conjugados em estruturas ou moléculas

individuais, como anéis aromáticos e quinonas. Sendo assim, quando a substância muda de estado (sólido, líquido, vapor) ou é dissolvida, o sinal de fluorescência da substância ainda persistirá.

As principais vantagens desta técnica são alta sensibilidade e seletividade, pois somente aqueles grupos funcionais que fluorescem podem ser observados, sendo que a intensidade da fluorescência aumenta com o decréscimo do tamanho molecular e o incremento de grupos C=O, COOH e C aromáticos. A simplicidade e rapidez são também vantagens com uso desta técnica (MILORI et al., 2002).

Uma das técnicas mais utilizadas para a determinação de carbono no solo é a análise elementar (CHNS). A determinação de carbono por CHNS é o método recomendado pelo Painel Intergovernamental sobre Mudanças Climáticas (IPCC) para avaliação de estoques de carbono no solo. Este método é baseado na oxidação da amostra em altas temperaturas (aproximadamente 900 °C). Após combustão total, os gases resultantes são separados por uma coluna cromatográfica e detectados, geralmente, por condutividade térmica (SKOOG; HOLLER; NIEMAN, 2002).

Espectros no infravermelho de substâncias húmicas (SH) resultam da absorção da radiação infravermelha por uma mistura complexa de moléculas que são por si próprias multifuncionais. O resultado do espectro de infravermelho contém uma variedade de bandas que podem indicar diferentes grupos funcionais presentes nesta mistura complexa (STEVENSON, 1994). Em trabalho realizado por Lopes (2010) analisando horizontes espódicos, observa-se através dessa técnica que as amostras não sofrem variações significativas em sua composição química, alterando-se apenas as intensidades das bandas entre os grupamentos de cada perfil.

Esse estudo tem como finalidade analisar as substâncias húmicas presentes em espodossolos da região de São Gabriel da Cachoeira, apresentando como ponto relevante, a rápida caracterização da matéria orgânica do solo, por meio de técnicas espectroscópicas de quantificação de carbono e grau de humificação da MO.

2. Materiais e Métodos

Para o presente estudo foram realizadas duas coletas na região de São Gabriel da Cachoeira, às margens do Rio Uaupes (AM), sendo a primeira realizada no ano de 2012 e denominada UAU2 (00°05'33,9"N; 67°21'11,6"O) variando de 20 à 480 cm e a segunda realizada no ano de 2013,

denominada UAU413 (00°10'11,2"N; 67°48'56,3"O) atingindo camadas mais profundas, que variaram de 20 à 893 cm. Após a coleta, as amostras foram congeladas e enviadas à Embrapa Instrumentação para posterior análise do material. As amostras congeladas foram liofilizadas a fim de remover a água e outros solventes presentes no solo pelo processo de sublimação e pressão. Esse processo não afeta a matriz sólida envolvente dos cristais de gelo e com isso preserva as características originais do solo. Foram extraídos os ácidos húmicos (AH) das amostras, conforme recomendado pela Sociedade Internacional de Substâncias Húmicas (IHSS), até que o valor de cinzas fosse menor que 5%.

Foi realizada análise elementar no equipamento de marca Perkin-Elmer, modelo 2400, para determinação de carbono (C), hidrogênio (H) e nitrogênio (N). Aliquotas (duplicatas) de aproximadamente 10 mg de amostra de solo foram devidamente peneiradas (100 mesh) e homogeneizadas para a realização da análise. Os AH foram analisados utilizando 5 mg de amostra.

As amostras de São Gabriel da Cachoeira não se mostraram adequadas para formação de pastilhas. Assim, optou-se por analisar as amostras na forma de pó. Foram obtidos 4 espectros por amostra e no final feito uma média da integração das áreas espectrais, sendo o índice de humificação (HFIL) obtido pela razão entre a área média do espectro e a quantidade de carbono da amostra.

As amostras de AH foram também analisadas com o uso da espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR). Para tal, 0,5 mg de AH foi macerado com 100mg de KBr e posterior prensagem para formação de pastilha. As análises foram realizadas utilizando equipamento Perkin-Elmer, modelo Spectrum 1000.

3. Resultados e Discussão

Por meio das figuras 1 e 2 pode-se observar que ambas as amostras mostraram comportamento semelhante no que diz respeito à porcentagem de carbono em comparação à fluorescência, uma vez que, quanto maior a porcentagem de carbono, menor a fluorescência.

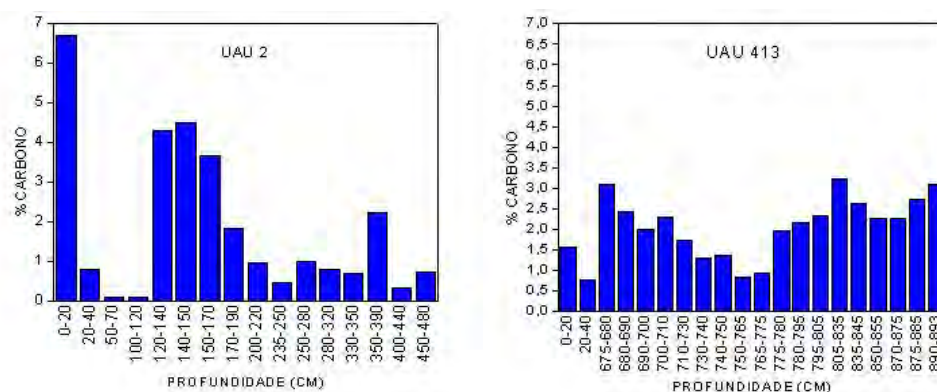


Figura 1. Valores da porcentagem de carbono das amostras de UAU2 e UAU413 em relação às diferentes profundidades.

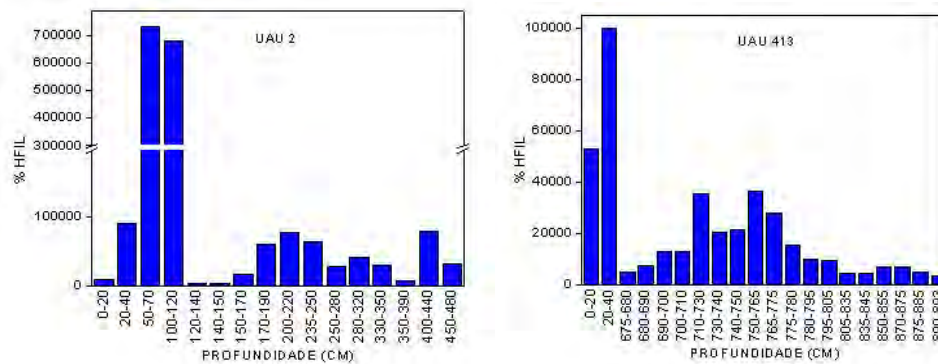


Figura 2. Valores do índice de humificação das amostras de UAU2 e UAU413 em relação às diferentes profundidades.

No perfil UAU2 observa-se diminuição de HFIL no início do Bh (120-140 cm), indicando que pode ter ocorrido o acúmulo de material fresco lixiviado da camada superior. Os valores voltam a aumentar em maiores profundidades que não são mais representativos de Bh.

No perfil UAU 413, o valor de HFIL é baixo devido ao aumento de MO, exceto nas profundidades de 750 à 775 cm onde se observaram quantidades muito baixas de MO.

Também foi realizado análise elementar dos ácidos húmicos para identificar alterações na composição do material conforme apresentado na tabela 1, onde observou-se que, a relação C/N encontrada na superfície foi menor, indicando material mais fresco e decomponível com tendência a aumentar à medida que a profundidade aumenta, embora não haja homogeneidade dentro dos perfis. Na relação H/C, os valores diminuem em função da profundidade, indicando maior proporção de estruturas aromáticas, condizente com o processo de humificação.

Tabela 1. Relações C/N e H/C das substâncias húmicas após análise elementar.

Amostra	Relação C/N	Relação H/C
2 (0-20 cm)	19,69	1,23
2 (140-150 cm)	54,03	1,09
2 (250-280 cm)	46,73	1
413 (0-20 cm)	19,68	1,33
413 (675-680 cm)	75,78	1,04
413 (750-765 cm)	47,65	1,07
413 (805-835 cm)	63,29	1,08
413 (850-855 cm)	75,99	1
413 (890-893 cm)	65,12	1,04

A fim de identificar os principais grupos funcionais presentes nos perfis, realizou-se a caracterização por Espectrofotometria na região do Infravermelho com Transformada de Fourier. Os espectros apresentados na figura 3 mostram perfis semelhantes no que diz respeito à sua composição química e estrutural, porém apresentam alterações na intensidade de suas bandas. Assim, observa-se que nas seguintes bandas: 3400 cm^{-1} (O-H), 3200 cm^{-1} (C-N), 2900 cm^{-1} (C-H), 1620 cm^{-1} (C=C), 1200 cm^{-1} (C-O), as intensidades tendem a diminuir à medida que a profundidade aumenta e na banda de aproximadamente 1700 cm^{-1} (COOH), a intensidade tende a aumentar à medida que a profundidade aumenta.

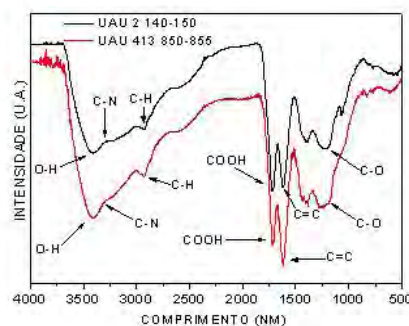


Figura 3. Espectro de Infravermelho com Transformada de Fourier das amostras dos perfis UAU 2 e UAU 413.

4. Conclusões

Os resultados obtidos até o momento indicam que em espodossolos amazônicos o comportamento em profundidade apresenta características de maior humificação, sendo que os locais de maior acúmulo de carbono apresentam menor grau de humificação. Os AH extraídos apresentam resultados similares.

Agradecimentos

Os autores agradecem à Embrapa Instrumentação e à Fapesp pelo financiamento do projeto.

Referências

- FONTANA, A. Fracionamento da matéria orgânica e caracterização dos ácidos húmicos e sua utilização no sistema brasileiro de classificação de solos. 2009. 81 f. Tese (Doutorado em Ciências) Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica-RJ, 2009.
- LOPES, J.M. Caracterização e evolução das substâncias húmicas de horizontes espódicos na planície costeira do Estado de São Paulo. 2010. p. 62-63. Tese (Mestrado em Ciências) Universidade de São Paulo Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz", Piracicaba-SP, 2010.
- LUCAS, Y.; CHAUVEL, A.; BOULET, R.; RANZANI, G.; SCATOLINI, F. Transição latossolos-podzóis sobre a formação barreiras na região de Manaus, Amazônia. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, v. 8, p. 325-335, 1984.
- LUCAS, Y.; MONTES, C.R.; MOUNIER, S.; CAZALET, M.L.; ISHIDA, D.; ACHARD, R.; GARNIER, C.; MELFI, A.J. Biogeochemistry of an Amazonian podzol-ferralsol soil system with white kaolin. *Biogeosciences*, v. 9, p. 3705-3720, 2012.
- MILORI, D. M. B. P. et al. Humification degree of soil humic acids determined by fluorescence spectroscopy. *Soil Science*, v. 167, n. 11, p. 739-749, 2002.
- MILORI, D.M.B.P. et al. Organic matter study of whole soil samples using laser-induced fluorescence spectroscopy. *Soil Science Society of America Journal*, v.70, p.57-63, 2006.
- RADAM BRASIL. Ministério de Minas e Energia, Departamento Nacional de Produção Mineral. Levantamento de recursos naturais. Rio de Janeiro, 1978. 1 v.
- SKOOG, D.A.; HOLLER, F.J.; NIEMAN, T.A. *Princípios de análise instrumental*. Porto Alegre: Bookman, 2002. 836 p.
- STEVENSON, F.J. *Humus chemistry: genesis, composition, reactions*. New York: John Wiley, 1994. 496p.



ESTUDO DE PRODUTIVIDADE EM CITROS ATRAVÉS DA ANÁLISE ELEMENTAR DETERMINADAS EM FOLHAS UTILIZANDO A ESPECTROSCOPIA DE EMISSÃO ÓPTICA COM PLASMA INDUZIDO POR LASER

A.B. Magalhães¹, R. Briganti¹, H.C. Leão², P.R. Villas-Boas¹, D.M.B.P. Milori¹

(1) Embrapa Instrumentação, Rua XV de novembro, 1452, 13560-970, São Carlos, SP, habibe.aida@gmail.com, re_mbs@hotmail.com, paulino.villas-boas@embrapa.br, debora.milori@gmail.com

(2) Grupo Fischer, Citrosuco, Rua João Pessoa, 305, 15990-902, Matão, SP, helton.leao@citrosuco.com.br

Resumo: Segundo a projeção do Ministério da Agricultura, até 2030 um terço dos produtos agrícolas comercializados no mundo será produzido no Brasil. Para aumentar a produtividade e reduzir desperdícios o Ministério da Agricultura estabeleceu um novo paradigma para o desenvolvimento das produções agrícolas, com boas práticas de manejo, para o uso racional dos recursos naturais, principalmente do solo, da água e da biodiversidade, promovendo uma agricultura sustentável e aumento da oferta de alimentos. O intuito desse trabalho é estudar as diferenças nutricionais em citros de baixa e alta produtividade em duas variedades diferentes através da análise elementar de suas folhas utilizando a técnica LIBS. O LIBS é uma técnica muito eficiente de análise dos nutrientes da planta, pois não necessita de preparo de amostras, além de ser rápida e precisa, podendo ser feita *in loco*.

Palavras-chave: citros, produtividade, análise elementar, LIBS.

PRODUCTIVITY ANALYSIS IN CITRUS THROUGH NUTRITIONAL COMPOSITION OF ITS LEAVES USING LASER INDUCED BREAKDOWN SPECTROSCOPY

Abstract: The projection of the Brazilian Department of Agriculture is that until 2030, one third of the world production will be Brazilian. To increase productivity and reduce waste, ensuring our prominent role in the world economy, the Department of Agriculture established a new paradigm for the agricultural production development, with good management practices, rational use of natural resources, mainly of soil, water and biodiversity, promoting sustainable agriculture and increasing food supply. The aim of this work is to study the nutritional differences in citrus in low and high productivity leaves samples in two different varieties of citrus through elemental analysis using LIBS. LIBS is a very efficient plant nutrient analysis technique, because it does not require sample preparation, and is fast and accurate and can be implemented *in situ*.

Keywords: citrus, productivity, elemental analysis, LIBS.

1. Introdução

Os produtores de citros enfrentam vários desafios com o objetivo de atingir uma ótima produção, dentre eles, o de aumentar a produtividade e diminuir os custos com a adoção de tecnologias cada vez mais sofisticadas (MOLIN; MASCARIN, 2007). Para isso, é necessário garantir que o solo tenha altos níveis de nutrientes e irrigação favorável permitindo crescimento saudável da planta (MATOS JUNIOR, 2009). O desequilíbrio no sistema nutricional ótimo da planta pode acarretar diminuição no crescimento, falhas no metabolismo, no peso e no sabor dos frutos, interferindo diretamente na sua produção.

O objetivo deste trabalho é encontrar, através da espectroscopia de emissão óptica por plasma induzido por laser (LIBS), um método eficiente de análise nutricional da planta para diferentes combinações entre copa e porta-enxerto que resultam em diferentes características de absorção, síntese e utilização de nutrientes (OLIVEIRA *et al.*, 2011). Os mecanismos pelos quais as diferentes variedades influenciam na qualidade dos frutos não são bem conhecidos e o LIBS, por ser uma técnica multielementar, tem grande potencial no estudo de produtividade através da composição mineral das folhas.

2.1. Amostras utilizadas

Para a determinação elementar da produtividade em folhas de citros foram utilizadas duas variedades de Citros: Valência/Cleópatra: 2003 - alta produtividade (10 pastilhas) e 2008 - baixa produtividade (9 pastilhas); e Hamlin/Cleópatra: 2004 - alta produtividade (10 pastilhas) e 1994 - baixa produtividade (8 pastilhas). As amostras de folhas de citros são provenientes da região de Matão, interior do estado de São Paulo. Todas as folhas foram

limpas com algodão umedecido em água destilada e seca. Após o processo de limpeza, as folhas foram trituradas manualmente e colocadas em uma estufa a 60 °C durante 36 horas. Em seguida, elas passaram por um processo de moagem criogênica manual. Por fim, 3g de folhas moídas foram introduzidas em um pastilhador e prensadas à alta pressão. Foram confeccionadas pastilhas com cada amostra de folhas de citros recebidas e obtidos 20 espectros por pastilha, 10 tiros em cada face, de modo a minimizar problemas com relação à heterogeneidade da amostra.

2.2. Técnica LIBS

O modelo do equipamento utilizado foi um LIBS2500, da empresa Ocean Optics, composto por um laser *Q-switched* de Nd:YAG com pulsos de 8 ns de duração, com comprimento de onda de emissão de 1064 nm e energia máxima em torno de 50 mJ. O sistema de detecção é composto por um conjunto de sete mini-espectrômetros de alta resolução (0,1 nm), que abrange a faixa espectral que vai do ultra-violeta profundo, 189 nm, até o infravermelho médio, 966 nm. Por fim, um detector tipo CCD faz o registro de cada uma das linhas espectrais. Um computador dedicado ao experimento salva os espectros obtidos através de um software de aquisição de dados da Ocean Optics, OOIBase32.

Cada região espectral foi normalizada pela área embaixo da curva do espectro obtido por cada espectrômetro. Após a normalização, a média dos 20 espectros foi calculada para cada amostra. Por fim, determinou-se a área embaixo da curva de cada pico traçando-se uma Lorentziana sobre ele. Essas áreas foram analisadas e através de suas variações procurou-se entender como a concentração elementar interfere na produtividade de uma variedade de citros.

3. Resultados e Discussão

Através da análise dessas áreas estudou-se como as diferenças na composição nutricional das folhas, principalmente nos elementos magnésio, cálcio, silício, sódio, ferro, titânio, manganês, cobre e zinco, influenciam na produtividade da variedade estudada. A Figura 1 apresenta a variação nutricional do Zn I (zinco atômico) e Si I (silício atômico) determinados através da área embaixo da curva dos picos 202,55 nm e 288,15 nm respectivamente. Observa-se maior concentração desses elementos em amostras de baixa produtividade para ambas as variedades.

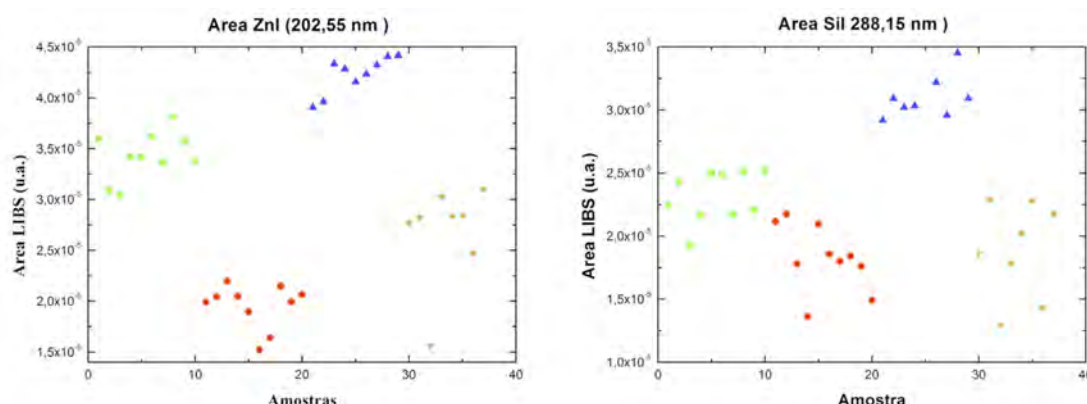


Figura 1. Variação nutricional dos elementos, Zn I e Si I, nas amostras de alta e baixa produtividade para as duas variedades estudadas aqui analisadas através da área embaixo da curva dos picos 202,55 nm e 288,15 nm, respectivamente. Legenda: Gráfico 1a: ■ ZnI Alta Hamlin/Cleopatra, ▲ ZnI Baixa Hamlin/Cleopatra, ● ZnI Alta Valencia/Cleopatra, * ZnI Baixa Valencia/Cleopatra. Gráfico 1b: ■ SiI Alta Hamlin/Cleopatra, ▲ SiI Baixa Hamlin/Cleopatra, ● SiI Alta Valencia/Cleopatra, * SiI Baixa Valencia/Cleopatra.

A área dos picos dos elementos Mg II (magnésio iônico) e Ca II (cálcio iônico) é menor entre as amostras de alta produtividade para ambas variedades estudadas, como ilustra a Figura 2.

A variação nutricional dos elementos Ti II (titânio iônico) e Cu II (cobre iônico) depende da variedade de citro analisada, como mostra o gráfico da Figura 3. No caso da Hamlin/Cleopatra a área da curva de Ti II é maior nas amostras de baixa produtividade. Para a Valência/Cleopatra a área da curva de Ti II não mostrou diferença entre as amostras. Através das análises das áreas LIBS para o pico de Cu II na variedade Hamlin/Cleopatra a área de Cu II é maior nas amostras de baixa produtividade. Para a variedade Valência/Cleopatra, a área de Cu II é menor nas amostras de baixa produtividade.

A Tabela 1 sumariza as principais diferenças das variações nutricionais obtidas para os principais macros e microelementos encontrados no espectro citro entre amostras de alta e baixa produtividade de ambas as variedades estudadas aqui.

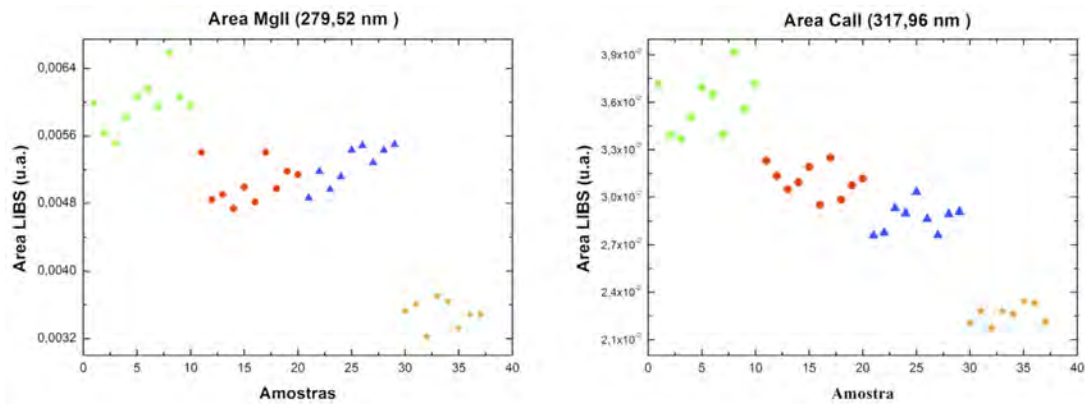


Figura 2. Variação nutricional dos elementos, MgII e CaII, nas amostras de alta e baixa produtividade para as duas variedades estudadas determinados através da área embaixo da curva dos picos 279,52 nm e 317,96 nm, respectivamente. Legenda: Gráfico 2a: ■ MgII Alta Hamlin/Cleopatra, ▲ MgII Baixa Hamlin/Cleopatra, ● MgII Alta Valencia/Cleopatra, * MgII Baixa Valencia/Cleopatra. Gráfico 2b: ■ CaII Alta Hamlin/Cleopatra, ▲ CaII Baixa Hamlin/Cleopatra, ● CaII Alta Valencia/Cleopatra, * CaII Baixa Valencia/Cleopatra.

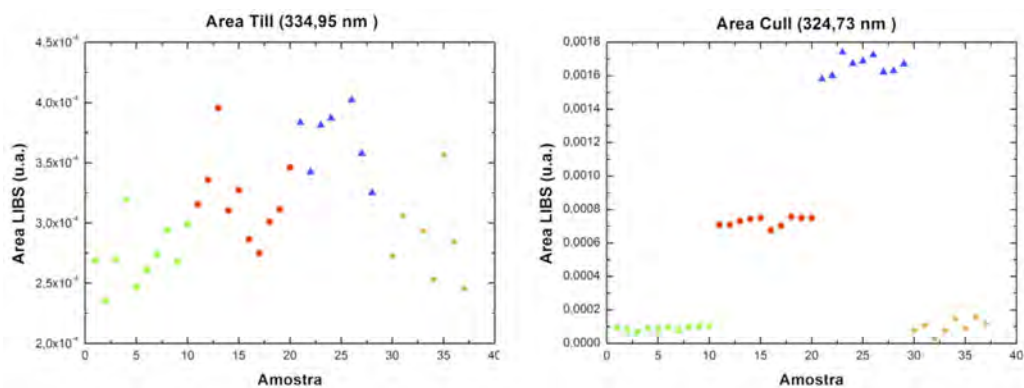


Figura 3. Variação da concentração do elemento Ti II (334,95nm) e Cu II (324,73nm) nas amostras de alta e baixa produtividade para as duas variedades estudadas aqui. Legenda: Gráfico 3a: ■ TiII Alta Hamlin/Cleopatra, ▲ TiII Baixa Hamlin/Cleopatra, ● TiII Alta Valencia/Cleopatra, * TiII Baixa Valencia/Cleopatra. Gráfico 3b: ■ CuII Alta Hamlin/Cleopatra, ▲ CuII Baixa Hamlin/Cleopatra, ● CuII Alta Valencia/Cleopatra, * CuII Baixa Valencia/Cleopatra.

Tabela 1. Sumário da variação nutricional dos elementos típicos encontrados no espectro de citros obtido com o LIBS para as variedades de alta e baixa produtividade.

Elemento	Concentração
Zn I	Alta Prod.<Baixa Prod.
Mg II e Mg I	Alta Prod.>Baixa Prod.
Si I	Alta Prod.<Baixa Prod.
Mn I	Alta Prod.<Baixa Prod.
Na II e Na I	Alta Prod.<Baixa Prod.
Ca II e Ca I	Alta Prod.>Baixa Prod.
Ti II	Depende da variedade
Fe I	Alta Prod.>Baixa Prod.
Cu II	Depende da Variedade

4. Conclusões

O LIBS mostrou grande potencial na investigação da composição elementar das folhas de citros e sua associação com a produtividade da planta no campo para diferentes variedades. Como diferentes variedades resultam em diferentes concentrações de macro e micronutrientes na planta observa-se diferentes espectros elementares característicos de cada variedade. LIBS é um método interessante para aplicação *in loco* por ser rápido e de baixo custo e praticamente não há necessidade de preparação prévia de amostra.

Agradecimentos

Agradecemos ao CNPq (projetos nº 403405/2013 e 479994/2013-7), à Fapesp (CEPOF - projeto nº 2013/07276-1) e à Embrapa (projetos 03.11.09.013.00.00 e 04.11.10.004.00.06.02) pelo apoio financeiro. Os autores são gratos à Embrapa Instrumentação pela infraestrutura e apoio fornecidos e a Citrosuco pelo fornecimento das amostras de folhas.

Referências

- JOSÉ P. MOLIN E LEONARDO S. MASCARIN. Colheita de citros e obtenção de dados para mapeamento da Produtividade. Eng. Agríc., Jaboticabal, v.27, n.1, p.259-266, jan./abr. 2007.
- MATOS JUNIOR, DIRCEU; JOSÉ ANTÔNIO QUAGGIO; HEITOR CANTARELLA E RODRIGO BARCELLI BOARETTO. Citros: Manejo da fertilidade do solo para alta produtividade. Informações Agronômicas, nº 128, Dezembro 2009. [http://www.ipni.net/publication/ia-brasil.nsf/0/0431445A9BC1C48F83257A900012439B/\\$FILE/Page5-12-128.pdf](http://www.ipni.net/publication/ia-brasil.nsf/0/0431445A9BC1C48F83257A900012439B/$FILE/Page5-12-128.pdf). Último acesso: 03/09/2014.
- OLIVEIRA, ROBERTO PEDROSO; SOARES FILHO, WALTER DOS SANTOS; SCIVITTARO, WALKYRIA BUENO; ROCHA, PAULO SÉRGIO GOMES. Produção Orgânica de Citros no Rio Grande do Sul. Embrapa Clima Temperado, Sistemas de Produção, 20. ISSN 1806-9207, Versão Eletrônica. Dez. 2011. http://www.cpact.embrapa.br/publicacoes/sistemas/sistemas-20/cap4_porta_enxertos_para_citros.htm. Último acesso: 04 de setembro de 2014.



DISTINÇÃO NUTRICIONAL ENTRE FOLHAS DE SOJA SADIAS E COM SINTOMA DE SOJA LOUCA II UTILIZANDO A TÉCNICA ESPECTROSCOPIA DE EMISSÃO ÓPTICA COM PLASMA INDUZIDO POR LASER

A.B. Magalhães¹, P.R. Villas-Boas¹, R. Briganti¹, A.C. Ranulfi¹, L.J. M. Campos², M.C. Meyer², E. Hirose², L.M. Neto¹, D.M.B.P. Milori¹

(1) Embrapa Instrumentação, Rua XV de novembro, 1452, 13560-970, São Carlos, SP, habibe.aida@gmail.com, paulino.villas-boas@embrapa.br, re_mbs@hotmail.com, aniranulfi@gmail.com, ladislau.martin@embrapa.br, debora.milori@embrapa.br.

(2) Embrapa Soja, Rodovia Carlos João Strass, Londrina, PR, 86001-970, leonardo.campos@embrapa.br, mauricio.meyer@embrapa.br, edson.hirose@embrapa.br

Resumo: LIBS é uma técnica espectro analítica que permite identificar vários elementos em uma única medida. A sua importância para o agronegócio está na possibilidade de efetuar análise elementar em qualquer parte da planta, raiz, fruto, folha *in natura* ou em pastilhas, sem ou com pouco preparo de amostra, o que reduz custo e tempo de análise. A técnica tem ainda um alto potencial de compactação, o que permite a aplicação *in situ*. Nesse trabalho, a técnica LIBS foi aplicada em pastilhas preparadas com folhas de soja saudáveis e com sintoma de Soja Louca II (SL-II) para avaliar quais elementos variam em relação ao estado da planta, e aliada a métodos de estatística multivariada, foi possível diferenciar o estado nutricional entre os dois tipos de folhas de soja além de ajudar fitopatologistas a entender os mecanismos de atuação da anomalia.

Palavras-chave: *Glycine max*, identificação nutricional, LIBS, fotônica.

NUTRITIONAL DISTINCTION SOYBEAN LEAVES WITH AND WITHOUT SYMPTOMS OF GREEN STEM DESORDER USING LASER-INDUCED BREAKDOWN SPECTROSCOPY

Abstract: LIBS is an analytical spectroscopy technique that allows the identification of several elements in a single measurement. Its importance for agribusiness is the possibility to perform the elemental analysis in any part of the plant, root, fruit, fresh leaves or in pellets, without or with little sample preparation, minimizing cost and time of analysis. Furthermore, the technique has a high potential to be portable, which enables the *in situ* application. In this work, the LIBS technique was applied to pellets prepared with soybean leaves from symptomatic and nonsymptomatic green stem disorder plants which element vary in relation to the plant state. In this work, the LIBS technique, together with multivariate statistical methods enabled identifying the soybean leaf status beside it can help plant pathologists to understand the mechanisms in which the disorder acts.

Keywords: *Glycine max*, nutritional identification, LIBS, photonics.

1. Introdução

O agronegócio brasileiro é responsável por 33% do Produto Interno Bruto (PIB). O país é um grande produtor e exportador do complexo de soja (grão, farelo e óleo) (MAPA, 2014). Para aumentar a produtividade e reduzir desperdícios é necessário desenvolver equipamentos e sensores capazes de tornar o processo de produção no campo mais eficiente, sustentável e que leve em conta a variabilidade espacial da propriedade agrícola.

Nesse trabalho enfatizaremos a aplicação da técnica LIBS para avaliar o seu potencial na diferenciação entre amostras de folhas de soja com sintomas de Soja Louca II (SL-II) e folhas de soja sadia por meio de sua análise nutricional. A SL-II é um problema de causa desconhecida e que pode levar a perdas de 40% na produção. Ela está mais concentrada nas regiões mais quentes do Brasil como Mato Grosso, Tocantins e Goiás, mas já está se espalhando para as regiões mais temperadas no sul. O LIBS tem a vantagem de não necessitar de preparo de amostra, ou exige muito pouco preparo de amostra (RANULFI, 2014; SANTOS Jr., 2012), de modo que é possível obter análises em tempo real e sem ocorrência de contaminações secundárias, diferente do que ocorre com outras técnicas de referência comumente utilizadas para análise elementar, como ICP-OES e ICP-MS, que exigem um laborioso preparo de amostra na forma líquida por meio da digestão ácida (YAO *et al*, 2010). Além disso, o LIBS permite a detecção de todos os elementos da tabela periódica com uma quantidade muito pequena de material, em torno de 20 µg de material analisado.

2. Materiais e Métodos

2.1. Preparação das amostras

As amostras de folhas de soja são provenientes da região de Pedro Afonso no Tocantins. Dois conjuntos de amostras foram avaliados: amostras sadias e amostras de folhas de soja com sintomas de SL-II. Todas as folhas foram limpas com algodão umedecido em água destilada e secas. Após o processo de limpeza, as folhas foram trituradas manualmente e colocadas em uma estufa à 60°C durante 36 horas. Uma vez seca, elas passaram por um processo de moagem criogênica manual. Por fim, 3g de folhas moídas foram introduzidas em um pastilhador e prensadas à alta pressão. Foram confeccionadas 19 pastilhas com amostras de folhas sadias e 19 pastilhas de amostras de folhas com sintoma de SL-II. Foram obtidos 20 espectros por pastilha, 10 tiros em cada face, de modo a minimizar problemas com relação à heterogeneidade da amostra, já que a quantidade de material analisado pela técnica é baixa e provém de uma região muito pequena da mesma.

2.2. Instrumentação LIBS

O modelo do equipamento utilizado foi um LIBS2500, da empresa Ocean Optics, composto por um *Q-switched* laser de Nd:YAG com pulsos de 8 ns, com comprimento de onda de emissão de 1064 nm e energia máxima em torno de 50 mJ. O sistema de detecção é composto por um conjunto de sete mini-espectrômetros de alta resolução (0,1 nm), que abrange a faixa espectral que vai do ultra-violeta profundo, 189nm, até o infravermelho médio, 966 nm. Por fim, um detector tipo CCD faz o registro de cada uma das linhas espectrais. Todas as medidas efetuadas com o nosso sistema LIBS foram realizadas em atmosfera ambiente.

2.3. Tratamento dos dados: Identificação dos picos

Foi feita a identificação dos picos típicos encontrados nas amostras de folhas de soja através da base de dados do NIST. Devido ao grande número de possibilidades de classificação dos picos, a análise se concentrou nos macronutrientes: N, P, K, Ca, Mg, e micronutrientes: Fe, Si, Mn e Zn. Para a identificação das linhas espectrais, os espectros foram normalizados pela área de cada um dos sete espectrômetros. Em seguida, a média por amostra foi calculada, uma vez que para cada pastilha foram obtidos 20 espectros. Para comparar as amostras e verificar a existência de diferenças estatísticas significativas entre as médias dos dois grupos de dados utilizou-se o teste de hipótese bilateral, Teste-t, com nível de significância de 5%, ponto a ponto do espectro. Em seguida, calculou-se a área embaixo de cada curva nas regiões que apresentaram diferenças estatísticas significativas a partir de um perfil Lorentziano. Os valores de áreas foram avaliados através da análise de componentes principais (PCA) para verificar se é possível separá-los por meio de suas similaridades e diferenças. Todos esses processamentos foram realizados por meio de rotinas no software Matlab 2012.

3. Resultados e Discussão

A Figura 1 exemplifica o espectro LIBS típico da primeira região espectral obtido a partir de pastilhas preparadas com folhas de soja com SL-II e sadias. Para ambas as amostras de folhas, os elementos identificados nessa região foram C I, Mg II, Mg I, Fe I, Zn I e Si I.

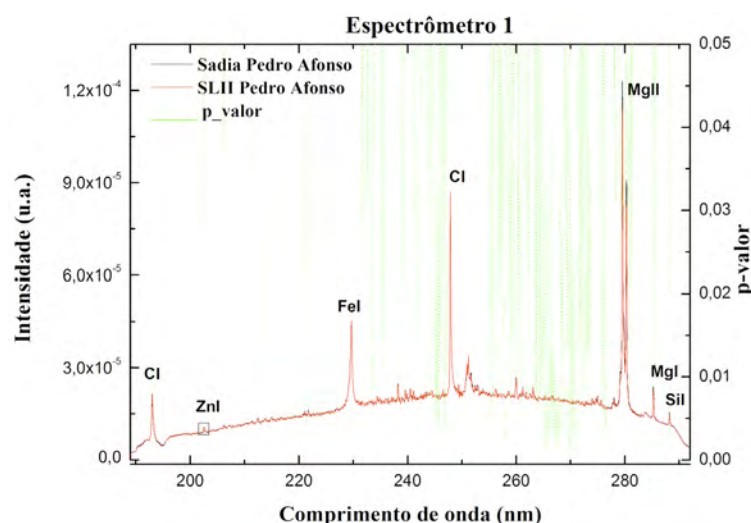


Figura 1. Espectro LIBS da primeira região espectral e alguns dos nutrientes identificados dentro desse intervalo. Em verde observa-se o resultado do $p\text{-valor} \leq 0,05$ obtido com o Teste-t.

Similarmente aos resultados da Figura 1, também foram identificados os elementos Ca, N, H, O, Na, Ti, K e Rb nas outras janelas espectrais. Uma vez que as intensidades das linhas registradas no espectro podem ser associadas à concentração desses elementos na amostra, observaram-se diferentes concentrações desses elementos entre pastilhas de folhas de soja saudáveis e as pastilhas de folhas com sintoma de SL-II. A Figura 2 ilustra as áreas dos picos de K I e Mg II. Observa-se que a concentração de K I é maior nas amostras de folhas com SL-II do que nas pastilhas preparadas com folhas Sadias de soja. No caso da análise das áreas do elemento Mg II, ela é maior para as amostras de folhas saudáveis do que para as pastilhas preparadas com amostras de folhas com SL-II.

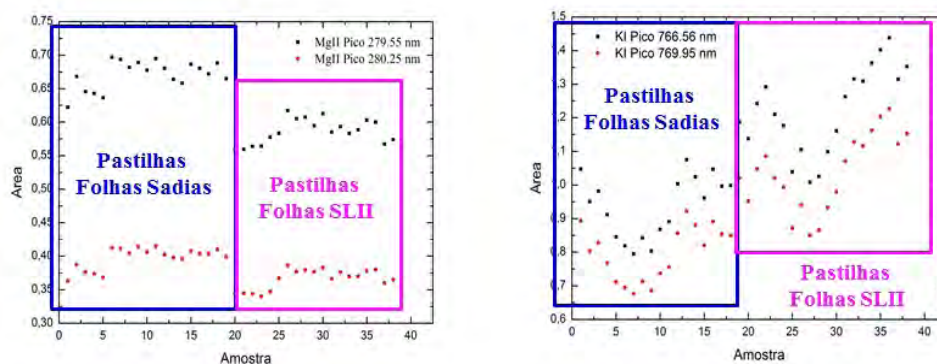


Figura 2. Área calculada através do perfil Lorentziano dos picos de K I e Mg II identificados nos espectros de folhas de soja sadia e com SL-II. Observa-se que a concentração de Mg II reduz-se na presença dos sintomas de SL-II e que a concentração de K I aumenta na folha com sintoma de SL-II.

Para o caso de elementos como Fe I, Ca I, Mg I e Si I também observou-se uma concentração maior nas pastilhas preparadas com folhas Sadias. Outros elementos como Na I e Zn I apresentaram concentração maior nas pastilhas preparadas com amostras de folhas SL-II. Dessa forma, após a aplicação do Teste-t e a determinação dos intervalos espectrais cuja média apresentou maiores diferenças estatísticas aplicou-se a análise de PCA como mostra a Figura 3, e foi possível diferenciá-las através do padrão espectral típico.

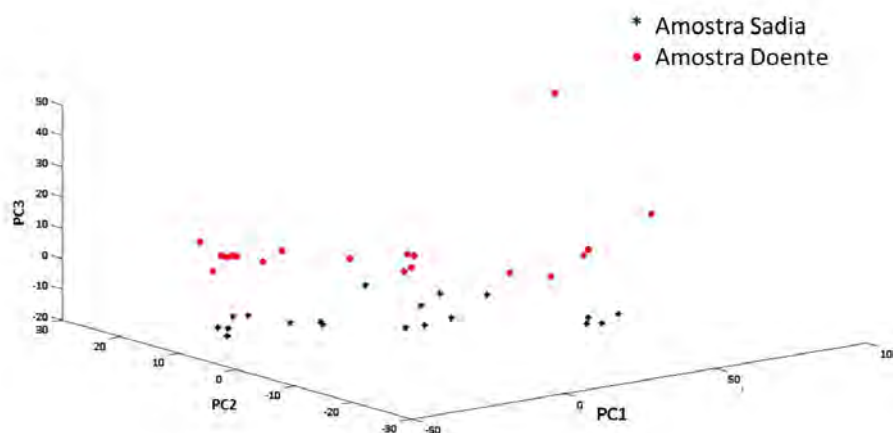


Figura 3. Análise dos componentes principais, PCA, dos dois tipos de amostras analisadas. É possível observar o reconhecimento de um padrão espectral específico de cada uma delas.

Por fim, foi construído um classificador induzido via regressão por mínimos quadrados parciais (PLSR) e avaliado por validação cruzada. Os resultados da classificação estão na matriz de confusão da Tabela 1. Nessa matriz, cada uma das linhas representa um tipo de amostra que está sendo classificada e a coluna representa como ela foi classificada. Através dos resultados da diagonal principal da matriz confusão, o acerto do classificador foi de 85%, mostrando o grande potencial da técnica em diferenciar a sanidade das folhas através do padrão espectral.

Tabela 1. Matriz de confusão obtida com o classificador induzido via PLSR. O acerto do classificador foi de 85%.

Sadia	SL-II	
85%	15%	Sadia
15%	85%	SL-II

4. Conclusões

A utilização da técnica espectroscópica LIBS mostrou grande potencial na investigação da composição elementar das folhas e sua associação com a sanidade da planta. Foi possível encontrar um padrão típico de variação elementar característico de cada um dos grupos de folhas de soja analisadas através da análise de componentes principais. Com este estudo é possível inferir o grande potencial da técnica como uma forma alternativa de diagnóstico. Por ser uma técnica robusta e pouco complexa no que diz respeito à instrumentação, é possível o desenvolvimento de equipamentos portáteis LIBS para análises em campo. Dessa forma é possível obter resultados rápidos e em grande escala no campo, sem a necessidade de árduo e demorado preparo de amostras, e sem a produção de resíduos químicos, contribuindo para práticas sustentáveis na agricultura e facilitando o produtor no manejo diário e na tomada de decisão mais rápida.

Agradecimentos

Agradecemos ao CNPq (projetos nº 403405/2013 e 479994/2013-7), à Fapesp (CEPOF - projeto nº 2013/07276-1) e à Embrapa (projetos 03.11.09.013.00.00 e 04.11.10.004.00.06.02) pelo apoio financeiro e a Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pelo financiamento da pesquisa e das bolsas, à Embrapa Instrumentação pela infraestrutura e apoio fornecidos e à Embrapa Soja pelo fornecimento das amostras de sojas.

Referências

- MAPA. Plano Agrícola e Pecuário 2012/2013 da Secretaria de Política Agrícola do Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Disponível em: <http://www.farsul.org.br/Slides/pdf/PAP2012.pdf>. Acessado em 3 de Junho de 2014.
- YAO, M.; LIU, M.; SHAO, J. and HUANG, L. Identification of Nutrition Elements in Orange Leaves by Laser Induced Breakdown Spectroscopy, Third International Symposium on Intelligent Information Technology and Security Informatics. IEEE Computer Society. 2010.
- RANULFI, A. C. Utilização de técnicas espectroscópicas no estudo e caracterização de doenças em citros: HLB (greening) e cancro cítrico. Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física do Instituto de Física de São Carlos da Universidade de São Paulo, para obtenção do título de Mestre em Ciências. Junho 2014.
- SANTOS, D. NUNES, L.C.; CARVALHO, G.G.A.; GOMES, M.S.; SOUZA, P.F.; LEME, F.O.; SANTOS, L. G.C.; KRUG, F.J. Laser-induced breakdown spectroscopy for analysis of plant materials: A review. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, v. 71-72, p. 3-13, doi:10.1016/j.sab.2012.05.005, 2012.



DESENVOLVIMENTO DE SONDA DE RMN ACOPLADA INDUTIVAMENTE

M.M.P. Miranda¹, R. Micena¹, L.A. Forato², R. Bernardes², L.A. Colnago²

(1) Escola de Engenharia de São Carlos, EESC/USP, Avenida Trabalhadores São-Carlense, 400, 13566 590, São Carlos, SP, messiasmpm@usp.br, raulmicena@gmail.com

(2) Embrapa Instrumentação, Rua Quinze de Novembro, 1452, 13560-970, São Carlos, SP, lucimara.forato@embrapa.br, rubens.bernardes@embrapa.br, luiz.colnago@embrapa.br

Resumo: A ressonância magnética nuclear (RMN) é uma espectroscopia com baixa receptividade e por isso muitos parâmetros devem ser otimizados para máxima razão sinal ruído (S/R). Um desses parâmetro é o fator de preenchimento (δ), que é a razão entre o volume da bobina contida na sonda de RMN e o volume da amostra a ser analisada. O δ deve ser próximo de 1, ou seja, a amostra deve ocupar todo o volume da bobina para que se obtenha sinal com a maior S/R. Caso o volume da amostra seja bem menor, há uma redução indesejável da S/R. Assim, praticamente se usam sondas com diferentes volumes de bobina para se ajustar aos diferentes tamanhos das amostras. Entretanto cada sonda tem um custo alto, o que encarece o custo do equipamento e das medidas. Uma solução de baixo custo é usar a bobina transmissora/receptora com um grande volume e adicionar uma bobina secundária, no interior da bobina grande, com o mesmo volume da amostra. Essa bobina interna só tem um capacitor fixo de sintonia, que é facilmente construído. Assim, neste trabalho foram elaboradas duas bobinas selenodais de diferentes tamanhos, que foram dispostas uma dentro da outra para verificar a eficiência do acoplamento indutivo e a melhoria da S/R.

Palavras-chave: RMN, Acoplamento indutivo, razão sinal ruído.

DEVELOPMENT OF A NMR PROBE WITH INDUCTIVE COUPLING

Abstract: Nuclear magnetic resonance (NMR) is a low receptivity spectroscopy and many experimental parameters have to be optimized for maximum signal to noise ratio (S/N). One such parameter is the filling factor (δ) that is the ratio between the volume of NMR coil and the sample volume. The δ should be close to 1, i.e., the sample should occupy the entire volume of the coil in order to obtain a signal with higher S/N. If the sample volume is much smaller, there is an undesirable decrease in S/N. Normally we use probes with different coil volumes to fit the different sizes of samples. However, each probe has a high cost, which increases the cost of equipment and measurements. An inexpensive solution is to use a transmitting / receiving coil with a large volume and add a secondary coil, inside the large coil, with the sample volume. This inner coil is connected to a fixed capacitor to tune the circuit. In this work we used two selenoidal coils of different sizes, which were co-axially arranged to check the efficiency of inductive coupling and improving the S/R. The results show a larger enhancement in S/R, of about one order of magnitude.

Keywords: NMR, inductive coupling, signal to noise ratio.

1. Introdução

A aplicação da espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear em baixa resolução (LR- NMR) é amplamente utilizada em análises quantitativas e qualitativas de produtos industriais, e emprega ímãs de baixo campo ($B < 1$ T) para operações de bancada.

Nas sondas de baixo campo, em geral é necessário otimizar propriedades físicas do circuito eletrônico que equacione nas malhas de um circuito indutivamente acoplado, um ganho de tensão equilibrado entre as bobinas o que aumenta a corrente interna gerando uma impedância complexa que possibilita uma melhor relação S/R com relação a amostra (Azeredo et al., 2000 e 2003). A otimização é alcançada por meio da análise de fator de ruído de bobina de acoplamento, do ganho de tensão, e da relação corrente líquida. A largura de banda total pode ser otimizada por uma escolha do coeficiente de acoplamento (Miranda *et al.*, 2010; Chao *et al.*, 2007). O valor da frequência da bobina de acoplamento diminui a medida que aumenta o coeficiente de acoplamento.

A largura de banda do receptor depende do coeficiente de acoplamento entre a bobina de RMN e a bobina de acoplamento. A largura de banda total pode ser otimizada por uma escolha do coeficiente de acoplamento (razão do fator de preenchimento entre as bobinas externa e interna). A teoria de circuitos acoplados é um método para otimizar a largura de banda de receptor, levando-se em consideração a relação S/R (Decorps 1985, Darasse 1992).

Para medidas com LR- NMR necessita-se de amostras com volumes grandes (até 150 mL) para que se obtenha uma boa razão sinal ruído (S/R) em um espaço de tempo curto. No entanto, em alguns casos as amostras são muito pequenas (1 mL), o que requer o uso de sondas com bobinas menores para que se tenha o máximo fator de preenchimento (δ) e consequentemente a máxima razão S/R (Colnago 2007, Azeredo 2002, 2003; Marconcini 2010).

No processo de otimização teórica, o ruído térmico do RMN e bobinas de acoplamento são respectivamente, associado com o resistências primária e secundária. Para comparar a potência de ruído de ambas as bobinas, usa-se um circuito equivalente de Tevenin, onde a impedância complexa a partir da bobina de RMN para o circuito secundário, pode expressar o fator de ruído; visto que a potência de ruído é proporcional a perdas de energia. Uma alternativa para diminuir as perdas pelo terra, é aumentar o ganho de tensão; que está relacionado com o fator de qualidade. Para isso busca-se o equilíbrio das tensões entre as bobinas acopladas, cuja medida quanto mais equilibrada em relação a amostra (sintonizada as bobinas na mesma frequência), maior a qualidade e menor a interferência de ruídos da amostra (Darasse, 1992).

Murphy (1983) obteve uma bobina eletricamente equilibrada utilizando dois condensadores dispostos simetricamente. A impedância complexa das tensões de malha, através dos dois condensadores no circuito acoplado, mostra que em uma tal disposição, quanto maior a relação entre o condensador e a linha de transmissão de resistência, maior a relação S/R e menor as perdas do terra, ou seja, quanto mais equilibrado o ganho de tensão entre as bobinas indutivamente acopladas, menos significativas são as perdas geradas pelo ruído da amostra com relação ao sistema do circuito acoplado (Decorps 1985, Darasse 1992).

Uma característica observada com a otimização disposição da linha de transmissão da resistência é o melhor ganho de tensão, que é equilibrado. Se a amostra estiver localizada simetricamente dentro da sonda de RMN. Isto ocorre com uma superfície de duas bobinas enroladas em um cilindro, uma interna a outra, dispostas simetricamente sobrepostas, onde a amostra é contida imediatamente ao centro dessa disposição. (Decorps 1985). Assim, no presente trabalho foram otimizados os parâmetros de acoplamento para que a interação entre as duas bobinas seja máxima. A otimização foi alcançada por meio da análise de fator de ruído de bobina de acoplamento, do ganho de tensão, e da relação da corrente líquida. A largura de banda total pôde ser otimizada por uma escolha do coeficiente de acoplamento próximo do ideal.

2. Materiais e Métodos

O espectrômetro de RMN usado neste trabalho foi montado com módulos comerciais. Um módulo baseado em um transmissor/receptor CAT-100 da Tecmag, com ímã de 0, 28 T. Os cálculos teóricos dos parâmetros espectrais foram realizados em software MATLAB.

A construção da bobina acoplada, consistida num circuito LC com um indutor cilíndrico de 2,5 cm de diâmetro em paralelo a um capacitor, demandou o uso de osciloscópio e gerador de onda senoidal para a medição da frequência de ressonância do circuito. A bobina foi testada utilizando uma ampola de óleo extrato de oliveira de 10 mL, sendo posicionada no interior da sonda, ajustando-se a impedância do sistema por meio de aparelho varredor de radiofrequência da marca Morris Instruments Inc. Foram executadas diversas varreduras sobre a amostra, em diferentes condições de frequência e sequência de pulsos (CPMG – Carl – Purcell- Meiborn- Gil), nas quais foi calculada a melhor relação sinal ruído.

Igualmente, a mesma amostra foi submetida a análises, sendo posicionada no meio e paralelamente ao eixo longitudinal da sonda. Os mesmos testes foram feitos, com varreduras em diversas condições, buscando-se a melhor S/R possível afim de se comparar tal resultado à situação com o uso da bobina de acoplamento. As medidas foram realizadas utilizando como descrito por Murphy (1985), enrolando um fio em um cilindro de diâmetro de 50 mm, com 0,50 mm de espaçamento entre as curvas, com 10 voltas.

3. Resultados e Discussão

O fator Q do circuito combinado foi medido a 12 MHz para os regimes diferentes: (1) desequilibrado, acoplado capacitivamente, (2) equilibrado, indutivamente acoplado. Para cada regime de afinação foram considerados quatro diferentes condições de carga: (1) Circuito de carga, carregamento de bobina-terra e bobina-bobina de carga. Perdas da bobina-terra e bobina-a-bobina foram simulados conforme descrito por Murphy, (1985) por meio de um condensador de 30 pF de cerâmica, com resistor de 22 e 52 Ohms. Os resultados mostram que o regime equilibrado reduz as perdas da bobina para o terra, pois diminui a frequência de sintonização devido à introdução da amostra. Este esquema no entanto não tem qualquer influência sobre as perdas da bobina-a-bobina. Estes resultados estão de acordo com os relatados para um circuito equilibrado capacitivamente acoplado conforme verificado por Murphy (1985).

O esquema afinado para a bobina reduzida, diminui as perdas da bobina-a-bobina e ainda reduz a frequência de sintonização. Este ritmo de ganho é particularmente importante para reduzir o efeito na razão S/R de circulação dentro da sonda, segundo verificado também em experimentos de Decorps (1985). A partir dos fatores Q medidos com os vários esquemas de acoplamento foi calculada a resistência equivalente representando perdas associadas a amostra. A partir destes resultados pode-se observar as vantagens dos sistemas equilibrados (indutiva ou capacitiva) em relação aos desequilibrados conforme também verificado por Decorps (1992) e Darrasse (1991).

Tabela 1. Relação sinal ruído com e sem a bobina acoplada, dada por número de scans.

Com bobina		Sem bobina	
N	S/R	N	S/R
5	47	5	11
10	77	10	13
25	80	25	24
50	118	50	3
60	156	100	46

4. Conclusões

O regime de bobinas indutivamente equilibradas em sondas de RMN demonstrou ser um método conveniente de avaliar o fator de ruído. Em comparação com regime de acoplamento capacitivo equilibrado, evita a necessidade de dois condensadores variáveis necessários para obter a condição de equilíbrio, e o regime de indução é equilibrado em relação a amostra, uma vez que a frequência é igual entre as bobinas.

O acoplamento indutivo ideal ajustado a uma frequência de 12 MHz, a sintonização da bobina tem a vantagem adicional de reduzir ainda mais o desvio de frequência causada pela introdução da amostra. Essa sintonia pode aumentar a sensibilidade para as condições experimentais em que as perdas elétricas de circuitos equilibrados são irrisórias. A utilização de um circuito acoplado à sonda de RMN produz aumentos significativos na relação S/R, através do aumento da sensibilidade decorrente da otimização do fator de preenchimento.

Agradecimentos

Embrapa e PIBIC processo 159025/2013-3, categoria iniciação científica.

Referências

- AZEREDO, R. B. de V.; ENGELSBERG, M.; COLNAGO, L. A. Quantitative Analysis using Steady-State Free Precession Nuclear Magnetic Resonance. *Analytical Chemistry*, vol. 72, number 11, p. 2401-2405, 2000;
- AZEREDO, R.B.V.; COLNAGO, L.A.; SOUZA, A.A.; ENGESLBERG, M.; Continuous Wave Free Precession. Practical Analytical Tool for Low Resolution Nuclear Magnetic Resonance Measurements. *Analytica Chimica Acta*, vol. 478, p. 313-320; 2003;
- BRUSAMARELLO, V. J.; BLAUTH, Y. B. An analysis of kii coupling coefficients. *International Journal of Electrical Engineering Education*, Manchester, vol. 49, number 1, p. 16-25, 2012.
- CHAO, Y. H., et al. A Primary-Side Control Strategy for Series-Parallel Loosely Coupled Inductive Power Transfer Systems. In: IEEE CONFERENCE ON INDUSTRIAL ELECTRONICS AND APPLICATIONS, 2007. ICIEA, Harbin. 2007;
- COLNAGO L. A., ANDRADE M. E., SOUZA A., BARBOSA L. L., High Throughput, Non Destructive Determination of oil Content in Intact Seeds by Continuous. *Anal Chemistry*, vol. 79, p. 1271-1274, 2007;
- COLNAGO, L. A.; ENGELSBERG, M.; SOUSA, A. A.; BARBOSA, L. L. High-throughput, nondestructive, determination of oil content in intact seeds by continuous wave free precession nuclear magnetic resonance. *Analytical Chemistry*, vol. 79, p. 1271-1274, 2007;
- COLNAGO, L.A.; MARTIN-NETO, L.; BISCEGLI, C.I.; NASCIMENTO, O.R.; BONAGAMBA, T.J.; PANEPUCCI, H.; VIEIRA, E.M.; SEIDEL, P.R.; SPOSITO, G.; OPELLA, S.J. Aplicações da ressonância magnética nuclear (RMN) e ressonância paramagnética eletrônica (EPR). In: CRESTANA, S.; CRUVINEL, P.E.; MASCARENHAS, S.; BISCEGLI, C.I.; MARTIN-NETO, L.; COLNAGO, L.A., ed. Instrumentação agropecuária: contribuições no limiar do novo século. Brasília: EMBRAPA-SPI, Cap.1, p. 15-50. 1996;
- DARRASSE L., RAAD A.; Optimization of NMR Receiver Bandwidth By Inductive Coupling Magnetic resonance imaging; vol. 10, p. 55-65. 1992;
- DECORPS M., ALBRAND J. P., BLONDET P., REUTENAUER H.; An Inductively Coupled, Series Tuned NMR Probe. *Journal of magnetic resonance*; vol. 65, p. 100-109, 1985;
- DECORPS, M.; BLONDET, P.; REUTENAUER, H.; ALBRAND, J.P.; REMY, C.; An inductively coupling Resonance, vol. 10, p. 55-65. 1992;
- FARINAS, C. S.; MARTIN-NETO, L.; GIORDANO, R. C. Instrumentação e Automação na Agroindústria da Cadeia Cana-Etanol. In: CORTEZ, L. A. B. (Coord.). Bioetanol de cana-de-açúcar: P&D para produtividade e sustentabilidade. Editora Blucher, São Paulo, p. 601-617. 2010;
- GAMBIR P. N.; Trends Food Sei Technol. vol. 3, p. 191-196, 1992;
- GUNASEKAREN, S.; Nondestructive food evaluation: Techniques to analyse properties and quality. New York, M. Dekker, 2001;
- JORDÃO A., Anais... São Carlos: ABPol, p. 2578-2583. 1 CD-ROM. 2011;
- MARCONCINI L. V., COLNAGO L. A.; Análise quantitativa de pequenas amostras por RMN em baixa resolução usando bobinas acopladas indutivamente. XI Jornada brasileira de ressonância magnética (Minicurso em RMN). p. 104-106. 2010;

- MIRANDA M. J. O., et al. Wireless Power Transfer Using Weakly Coupled Magnetostatic Resonators. In: ENERGY CONVERSION CONGRESS AND EXPOSITION (ECCE), 2010 IEEE, 2010, Atlanta. Proceedings. New York: IEEE, 2010. p. 4179–4186, 2010; Proceedings. New York: IEEE, p. 2322 – 2327, 2007;
- MURPHY B., ESCH A. P., KORETSKY J., Magn. Reson. p. 54,-526, 1983;
- NORDON, A.; MCGILL, C. A.; LITTLEJOHN, D. Process NMR spectrometry. *Analyst*, v. 126, p. 260-272, 2001



UTILIZAÇÃO DA TÉCNICA DE FLUORESCÊNCIA INDUZIDA POR LASER NA DETECÇÃO DE STRESS BIÓTICO E ABIÓTICO EM FOLHAS DE SOJA

R.M.B. Seiler¹, A.B. Magalhães², P.R. Villas-Boas², L. Campos³, M.C. Meyer⁴, E. Hirose², D.M.B.P. Milori²

- (1) Universidade Federal de São Carlos, Rodovia Washington Luiz, 235, 13565-905, São Carlos, SP, re_mbs@hotmail.com
(2) Embrapa Instrumentação, XV de Novembro, 1452, 13560-970, São Carlos, SP, habibe.aida@gmail.com, paulino.villas-boas@embrapa.br, edson.hirose@embrapa.br, debora.milori@embrapa.br
(3) Embrapa Soja, Rodovia Carlos João Strass, Londrina, PR, 86001-970, leonardo.campos@embrapa.br, mauricio.meyer@embrapa.br

Resumo: O presente trabalho tem como objetivo demonstrar o uso e aplicabilidade da espectroscopia de fluorescência induzida por laser (LIFS) na detecção de stress biótico e abiótico em folhas de soja. A técnica foi utilizada em folhas de soja saudáveis e infectadas pela soja louca II. Quando doentes, as plantas sofrem uma mudança em seu metabolismo, bem como na produção de metabolitos primários e secundários, dentre eles a clorofila a. Com o uso da técnica LIFS, é possível perceber uma alteração nos picos de emissão de fluorescência da clorofila a, no vermelho, 685 nm, e no infra-vermelho, 735 nm, indicando que existe diferença entre as classes analisadas. Além dessas, foram observadas emissões nas regiões azul e verde. Foi utilizado o método estatístico PLSR para tratar os dados, criando um classificador capaz de diferenciar os espectros de folhas.

Palavras-chave: espectroscopia, fluorescência, soja louca II.

USE OF THE LASER-INDUCED FLUORESCENCE TECHNIQUE ON DETECTION OF BIOTIC AND ABIOTIC STRESS IN SOYBEAN LEAVES

Abstract: The present work aims to demonstrate the use and applicability of laser-induced fluorescence technique (LIFS) in the detection of biotic and abiotic stress in soybean leaves. The technique was used in healthy soy leaves and in some infected by mad soy II. Once infected, the plants suffer a change in their metabolism, as well as in the production of primary and secondary metabolites, including the Chlorophyll A. With the use of the LIFS technique, it is possible to perceive a change in the fluorescence emission peaks of the Chlorophyll A, in the wavelengths of the red (685 nm) and in the infrared (735 nm), indicating when there is a difference between the examined classes. Were also observed emissions on the blue and green regions. It was used the statistical method PLS, to analyse the data, through the Weka software, creating a classifier able to differentiate the specters.

Keywords: spectroscopy, fluorescence, mad soy II.

1. Introdução

A agroindústria é um dos principais segmentos da economia brasileira, sendo responsável por 20% do PIB nacional e 32 % das exportações do país (MAPA 2012/2013). A produção de grãos é uma das mais importantes faces de tal segmento e, segundo o ministério da agricultura, vem crescendo muito e já chegou a 72,2 milhões de toneladas no ano de 2013, podendo chegar a 157,4 milhões de toneladas em 2014 (MAPA 2011). A soja é uma das culturas mais importantes e corresponde a 49% da área plantada em grãos do país. Este crescimento deve-se a vários fatores, dentre eles, o intenso uso de tecnologias disponibilizadas aos produtores através do intenso trabalho da pesquisa brasileira. A soja tem uma enorme importância para a economia do país, tanto para alimentação humana, visto que é extremamente nutritiva, estando presente em cestas básicas na forma de óleo, farelo, entre outros, quanto para ração animal, principalmente aquelas destinadas aos frangos. Vários fatores podem diminuir diretamente a produção de grãos, dentre eles doenças e pragas que destroem grande parte das lavouras, podendo ter impacto grande na economia. Apenas para a soja, existem mais de 40 doenças causadas por fungos, bactérias e vírus identificados no Brasil (EMBRAPA SOJA, 2004). Existem doenças que podem acabar com 100% da lavoura, e o diagnóstico rápido para um posterior tratamento e melhoramento do manejo se torna cada vez mais importante. Levando em consideração tais informações, pesquisadores da Embrapa Instrumentação vêm procurando métodos eficientes e economicamente viáveis para a detecção de tais doenças.

A técnica usada neste trabalho tem como base a espectroscopia de fluorescência induzida por laser (LIFS) e algumas ferramentas estatísticas, como o PLSR (regressão por mínimos quadrados parciais). O presente trabalho tem como objetivo demonstrar a eficácia da técnica de espectroscopia induzida por laser na detecção de doenças,

pragas ou qualquer adversidade que acomete a planta, que passa por alterações em seu metabolismo e isso produz alterações químicas e físicas, facilmente detectadas por tal técnica (PEREIRA, F. M. V. & MILORI, D. M. B. P., *et al.*, 2011). Ao serem excitadas com laser em 405 nm, foi observada uma banda larga de emissão na região espectral do vermelho, em torno de 675 nm, e no infra-vermelho, em torno de 735 nm, que corresponde a emissão característica da Clorofila -a, um importantíssimo pigmento fotossintetizante. Emissões no azul e no verde, também foram observadas. Tais emissões correspondem a ácidos ferúlicos, em sua maior parte, e flavonóides, cumarinas e quercetinas, dentre outros. Foram analisadas folhas saudáveis e infectadas com soja louca II, e dentre as infectadas utilizou-se folhas do ápice e do terço médio. Foi possível perceber uma grande diferença espectral nos picos de Clorofila -a e na emissão na região azul e verde, comparando as três classes (saudável, doente do terço médio e doente do ápice), demonstrando a eficácia da técnica proposta.

2. Materiais e Métodos

Foram analisadas folhas de soja saudáveis e doentes, infectadas com soja louca II. Dentre as infectadas foram analisadas folhas tanto do ápice, quanto do terço médio. Todas as amostras vieram de Pedro Afonso, TO. Tais folhas foram transportadas até a unidade da Embrapa Instrumentação dentro de uma caixa de isopor, a fim de mantê-las em bom estado para as posteriores análises. As folhas foram limpas com algodão e água destilada e posteriormente foram armazenadas em geladeira a 4°C (ESPECIFICAR TEMPOS DE ARMAZENAMENTO, EMBALAGEM E UMIDADE RELATIVA). Foram utilizadas 25 folhas de cada variedade analisada e as medidas foram feitas nas folhas *in natura*, na região ventral próxima ao pedúnculo, à esquerda e à direita da nervura central da folha.

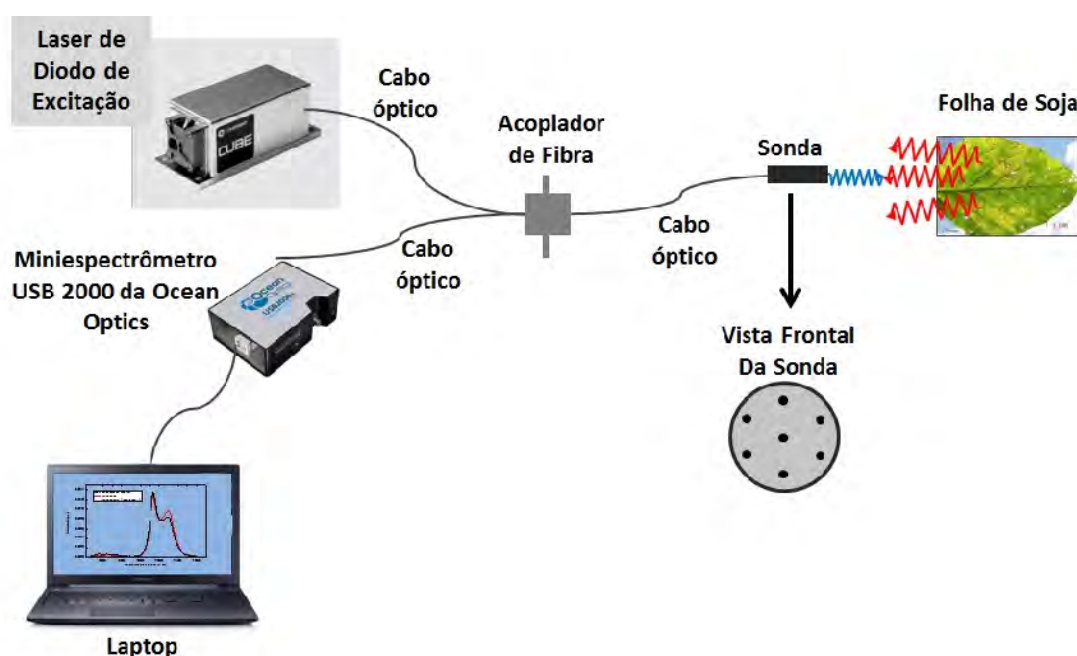


Figura 1. Esquema de funcionamento do sistema LIFS-405.

As medidas de fluorescência foram feitas utilizando o sistema LIFS-405, ilustrado na Figura 1, desenvolvido pelo laboratório de Ótica e Fotônica da Embrapa Instrumentação. O sistema consiste em um conjunto de fibras fixas em uma ponteira de aço-inoxidável, um filtro ótico e um notebook que possui um software desenvolvido pelo próprio Laboratório de Ótica e Fotônica da Embrapa Instrumentação, capaz de coletar e tratar os dados. A fluorescência e a reflectância da amostra são conduzidas até um miniespectrômetro de alta sensibilidade e antes de atingir o miniespectrômetro, o sinal é filtrado para atenuar o sinal da reflectância. A emissão da amostra é decomposta através de uma grade de difração fixa e detectada por um conjunto de fotodiodos previamente calibrados. O espectro de emissão é enviado para o notebook e os dados são tratados. O sistema utiliza um laser com excitação em 405nm, ou seja, utiliza luz na região do violeta. Foi utilizado, também, o software livre Weka, para construir e testar o classificador induzido via PLSR.

3. Resultados e Discussão

Na Figura 2 são mostrados os espectros típicos obtidos utilizando o sistema LIFS-405, normalizados e com o offset corrigido. Pode-se observar os picos de fluorescência no azul e verde e os dois picos de fluorescência da clorofila-a no vermelho, 685 nm, e no infra-vermelho, 735 nm. Nas folhas saudáveis a intensidade do pico no vermelho é maior do que o pico do infra-vermelho. Quando comparamos os picos de emissão em 685 nm e em 735 nm de uma folha sadia e os de uma doente observamos que o primeiro aumenta e o segundo diminui na folha

doente, pois a quantidade de pigmentos de clorofila diminui nessas folhas e, portanto, há menos reabsorção da luz emitida pelas moléculas de clorofila.

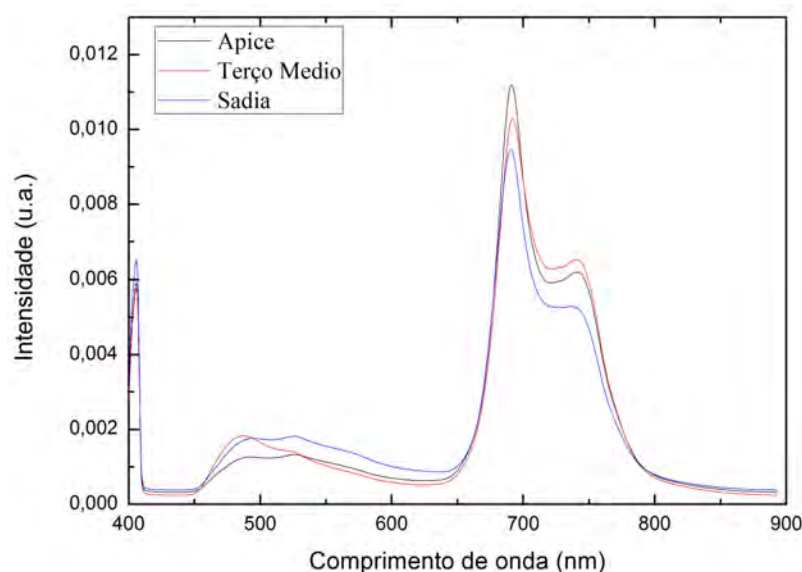


Figura 2. Espectro de Fluorescência induzida por laser da clorofila.

Utilizando o software Weka e ferramenta estática PLSR fez-se uma validação cruzada com os dados obtidos. Os resultados obtidos estão expostos na matriz confusão da (Tabela 3).

Tabela 3. Matriz confusão obtida com o programa WEKA. Demonstra que o LIFS consegue diferenciar corretamente as três classes analisadas: folhas saudas, folhas doentes com soja louca II (terço médio) e folhas doentes com soja louca II (ápice). A diagonal principal representa o acerto do classificador na validação cruzada.

Classificação		
Doente (terço médio)	Sadia	Doente (Ápice)
80%	0	20%
0	100%	0
12%	8%	80%
Acerto: 87%; 6 componentes		

A partir dos dados fornecidos na Tabela 3 e analisando a diagonal da matriz confusão, percebe-se que a fluorescência induzida por laser é capaz de diferenciar 87% de acerto com três classes diferentes de folhas: folhas saudas, folhas doentes com soja louca II (terço médio) e folhas doentes com soja louca II (ápice), provando a eficácia da técnica. É importante ressaltar que não houve confusão entre as folhas doentes terço médio e doentes ápice, pois correspondem à mesma classe. A acurácia do classificador leva tal informação em consideração.

4. Conclusões

Analisando os resultados, percebe-se que houve 87% de acertos, demonstrando que a técnica de fluorescência induzida por laser é extremamente promissora para detectar doenças em campo. A técnica oferece ao produtor a possibilidade de analisar uma grande quantidade de amostras e fornece diagnóstico rápido e de baixo custo. A pesquisa ainda tem como objetivo analisar amostras infectadas com outros tipos de doenças que acometem a soja, bem como outros tipos de estresses que possam danificar a lavoura.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), à Fundação de Amparo à pesquisa do Estado de São Paulo (Fapesp) pelo apoio financeiro e a Embrapa Instrumentação pelo apoio financeiro e infraestrutura para realização do projeto e a Embrapa Soja pelo fornecimento das amostras.

Referências

- DEBORA M.B.P. MILORI, PAULINO RIBEIRO VILLAS BOAS, ANDRÉ LEONARDO. VENÂNCIO, MARCELO CAMPONEZ DO BRASIL CARDINALI, EDNALDO JOSÉ FERREIRA, POLYANA KELLY MARTINS, JULIANA FREITAS-ASTÚA, J. BRESOLIN. Diagnóstico de Citrus Greening (HLB) utilizando espectroscopia de fluorescência induzida por laser (LIFS). In: INAMASU, R. Y., NAIME, J. de M., RESENDE, A. V. de, BASSOI, L. H.; BERNARDI, A. de C.. (Org.). Agricultura de precisão: um novo olhar. São Carlos: Editora Cubo, 2011
- EMBRAPA SOJA, 2004. Doenças e Medidas de controle. Tecnologias de produção de Soja Região Central do Brasil. www.cnpso.embrapa.br/producaosoja/doenca.htm.
- MAPA 2012/2013. Plano Agrícola e Pecuário 2012/2013 da Secretaria de Política Agrícola do Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento.



DESENVOLVIMENTO DE UM SENSOR CAPACITIVO PARA DETERMINAÇÃO DO TEOR DE UMIDADE DE SOLOS

R.C.R. Lima¹, E.R. Esquivel²

(1) Escola de Engenharia de São Carlos-USP, Av. Trabalhador São-Carlense, 400, 13566-590, São Carlos, SP, raquel.lima.jau@gmail.com, esquivel@sc.usp.br

Resumo: Nesse estudo, foram desenvolvidos sensores capacitivos para determinar o teor de umidade de solos, utilizando pastilhas cerâmicas porosas de $ZrTiO_4$. Foi analisada a aplicabilidade desse dispositivo em problemas geotécnicos, sendo que a principal utilização proposta é em ensaios de laboratório, como uma alternativa a métodos mais demorados. Os sensores analisados são constituídos de pastilhas cerâmicas de $ZrTiO_4$, ou simplesmente ZT, sintetizadas, processadas e caracterizadas, com base em trabalho anterior realizado pela primeira autora, durante o programa de Iniciação Científica, realizado no IFSC/USP. No total foram estudados três sensores, cada um deles com características micro estruturais distintas, uma vez que foram submetidos a diferentes temperaturas de sinterização na fase de processamento do material (1000°C, 1100°C e 1200°C). O solo utilizado neste trabalho, que foi coletado no Campus 2 da USP, São Carlos, foi preparado, homogeneizado e caracterizado através dos ensaios de massa específica dos sólidos, análise granulométrica conjunta, limites de consistência e classificado quanto à sua textura. Cada sensor utilizado é um circuito elétrico simples, onde a parte sensível corresponde a uma pastilha ZT. Esses dispositivos foram calibrados, relacionando-se sua capacitância com o teor de umidade da amostra analisada. Além disso, para cada sensor, foram analisados a histerese, o tempo de resposta dos ensaios, o erro relativo ao ajuste logarítmico adotado e sua faixa de umidade adequada para utilização.

Palavras-chave: sensor capacitivo, teor de umidade, calibração.

DEVELOPMENT OF A CAPACITIVE SENSOR FOR ASSESSING SOIL WATER CONTENT

Abstract: In this study, to determine the moisture content of soils, capacitive sensors have been developed using porous ceramic pellets of $ZrTiO_4$. The applicability of this device in geotechnical problems was analyzed. The main proposed use is in laboratory testing as an alternative to more time-consuming methods. The analyzed sensors are made of $ZrTiO_4$ ceramics pads, or simply ZT. These ceramic pellets were synthesized, processed and characterized based on previous work done by the first author, during her Scientific Training Program, held at IFSC/USP. In total three sensors, each with distinct microstructural features, since they were subjected to different sintering temperatures during the material processing (1000°C, 1100°C e 1200°C) were studied. The soil used in this work, which was collected in Campus 2 at USP, São Carlos, was prepared, homogenized and characterized through the following tests: specific gravity of solids, combined sieve analysis, Atterberg limits. Also, the soil was classified according to its texture. Each sensor used consists of a simple electrical circuit, where the sensitive part corresponds to a ZT pellet. These devices were calibrated by correlating the measured capacitance with the moisture content of the sample analyzed. Furthermore, for each sensor, the hysteresis, the test response time, the relative error corresponding to the adopted logarithmic fit and a range of moisture suitable for use were analyzed.

Keywords: capacitive sensor, moisture content, calibration.

1. Introdução

Como parâmetro geotécnico, o teor de umidade é importante na elaboração de projetos e avaliação do desempenho de estruturas geotécnicas. Na Mecânica dos Solos, o teor de umidade influi em parâmetros, tais como, resistência ao cisalhamento, deformabilidade, compressibilidade e condutividade hidráulica (ASSIS, 2008).

Muitos problemas geotécnicos exigem informações rápidas e precisas sobre o teor de umidade do solo. Dentre os métodos para determinação do teor de umidade em laboratório, o mais usado é o método gravimétrico, que consiste na pesagem e secagem de amostras em uma estufa. Esse método é considerado um método padrão, devido à sua acurácia e simplicidade. No entanto, essa técnica torna-se insatisfatória em situações nas quais se necessita de rapidez na obtenção dos resultados (CALDERÓN, 2010). Embora existam métodos mais sofisticados, como por exemplo as sondas baseadas na tecnologia do TDR (Time Domain Reflectometry) e as sondas de nêutrons, que atendem a esses requisitos, eles demandam profissionais altamente qualificados para a sua execução e interpretação dos resultados. Portanto, o ideal seria desenvolver um sensor simples e de resposta rápida.

Nesse sentido, foram desenvolvidos dispositivos constituídos de um circuito elétrico simples com o intuito de utilizá-lo como um sensor capacitivo do teor de umidade do solo. A parte sensível do sensor corresponde a uma pastilha cerâmica porosa de ZrTiO_4 , ou simplesmente ZT.

Esses dispositivos foram então calibrados, relacionando-se sua capacitância com o teor de umidade da amostra analisada. Ao total foram estudados três sensores, cada um deles com características micro estruturais distintas, uma vez que foram submetidos a diferentes temperaturas de sinterização na fase de processamento do material (1000, 1100 e 1200°C). O solo utilizado nas calibrações foi coletado do Campus 2 da USP, São Carlos.

2. Materiais e Métodos

Os sensores utilizados neste estudo são compostos por pastilhas cerâmicas porosas, cujo princípio de funcionamento está baseado nos processos de adsorção física de moléculas de água na superfície dos grãos e a condensação da água nos poros, dependendo de umidade relativa. Em baixa umidade, as moléculas de água são quimicamente adsorvidas em sítios preferenciais na superfície do grão. As camadas de moléculas de água subseqüentes são fisicamente adsorvidas. Em alta umidade, a água em estado líquido condensa nos poros e condução eletrolítica ocorre simultaneamente ao transporte protônico nas camadas adsorvidas (LIMA, 2013).

Para a montagem dos sensores, foram introduzidos dois fios elétricos dentro de um tubo de PVC, encostando-se cada uma das extremidades dos fios em cada uma das faces da pastilha cerâmica, que foram revestidas com uma tinta de prata condutora. Para selar os contatos, foi aplicada uma gota de cianoacrilato sobre os mesmos. Para fixar os fios dentro do tubo de PVC, foi aplicada resina epóxi nas duas extremidades do tubo, deixando aparente somente a parte sensível do sensor (LIMA, 2014). No total foram utilizados três sensores, cada um constituído de uma pastilha diferente, denominados de ZT 1000, ZT 1100 e ZT 1200.

Em relação ao solo utilizado nas calibrações, este foi devidamente preparado, homogeneizado, caracterizado através dos ensaios de massa específica dos sólidos, análise granulométrica conjunta e limites de consistência. Também foi classificado quanto à sua textura.

O objetivo da calibração foi estabelecer uma correlação matemática entre a capacitância medida e de umidade da amostra. Além disso, foram determinados parâmetros de interesse para a caracterização dos sensores, como intervalo de umidade de serviço (e a amplitude desse intervalo), o erro médio relativo ao ajuste adotado e o tempo de resposta médio para as amostras cujas umidades encontram-se dentro do intervalo de utilização do aparelho. Também, para verificar a histerese do sensor, foram efetuadas leituras das capacitâncias correspondentes a uma amostra de solo seco, antes do ensaio com a primeira amostra úmida e após o ensaio da última amostra úmida. Além disso, também foram medidas as capacitâncias com o sensor exposto ao ar, entre os ensaios com as amostras úmidas de solo.

A primeira etapa da calibração dos sensores consistiu na preparação das amostras. Primeiramente, o solo previamente caracterizado foi colocado em recipientes de vidro. Em seguida, as amostras foram levadas para a estufa, onde permaneceram por 24 horas. Após esse período, elas foram retiradas da estufa. Ao total foram preparadas 12 amostras para cada uma das três calibrações. Uma vez secas, colocou-se água destilada nos recipientes de vidro, sendo que em cada amostra colocou-se um volume de água diferente. Os recipientes foram então vedados com filme plástico. Para cada uma das calibrações, uma das amostras foi deixada na estufa, permanecendo seca durante todo o ensaio. Na outra amostra foi inserido o sensor, 12 horas antes do início do experimento, para que ficasse pré-estabilizado.

Uma vez adicionada água às amostras, estas foram deixadas em repouso por 24 horas, de forma a homogeneizar a umidade em cada recipiente. Após esse período, foram feitas as leituras de capacitância ao longo do tempo. Para a realização dessas leituras, foram adotados alguns parâmetros, como o intervalo entre leituras consecutivas (5 minutos), o tempo máximo de resposta da medição, ou seja, caso as leituras não se estabilizassem até esse tempo (60 minutos decorridos a partir do início do experimento), o mesmo era interrompido. O erro máximo admissível para se considerar que a capacitância do sensor se estabilizou foi de 2 %. Uma vez estabilizadas as leituras, o ensaio era interrompido. Para todos os casos, a capacitância adotada para uma determinada amostra foi a última leitura efetuada.

As leituras de capacitância, em todos os casos, foram realizadas inserindo-se o sensor na amostra e conectando-se a extremidade de cada um dos fios metálicos ao capacímetro. Em cada um dos experimentos realizados, determinou-se seu tempo de resposta (tempo decorrido desde a inserção do sensor no solo até a interrupção das medições). A partir da correlação, para cada amostra, entre a capacitância e o teor de umidade do solo (obtido através do método gravimétrico), determinou-se um ajuste logarítmico para os pontos. Nesse sentido, também foi calculado o erro devido ao ajuste adotado e a faixa de umidade adequada para a utilização de cada sensor, que corresponde à faixa em que o erro médio é menor.

3. Resultados e Discussão

O valor encontrado para a massa específica dos sólidos foi de 2,7 g/cm³. A partir do ensaio de análise granulométrica conjunta, observou-se que o solo analisado é constituído principalmente por areia, e também possui uma quantidade considerável de argila (Figura 1).

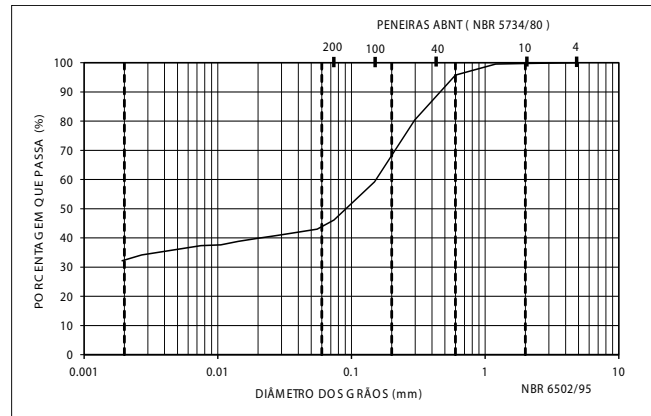


Figura 1. Curva granulométrica do solo.

No que diz respeito aos ensaios de limites de consistência, encontrou-se que os valores para o limite de liquidez, o limite de plasticidade e o índice de plasticidade são, respectivamente, 41%, 24% e 17%. Quanto à classificação textural do solo, tomando-se como base a Classificação Unificada, constatou-se que o solo analisado é uma Areia Argilosa, ou simplesmente SC.

Resumindo os resultados das calibrações dos sensores, a Tabela 1 mostra a faixa de umidade correspondente ao funcionamento satisfatório do sensor, a amplitude desse intervalo, o erro médio relativo ao ajuste matemático adotado e o tempo médio de resposta. A Figura 2 mostra as curvas de calibração para os sensores analisados. A Figura 3 mostra os sensores montados e o arranjo experimental para as calibrações.

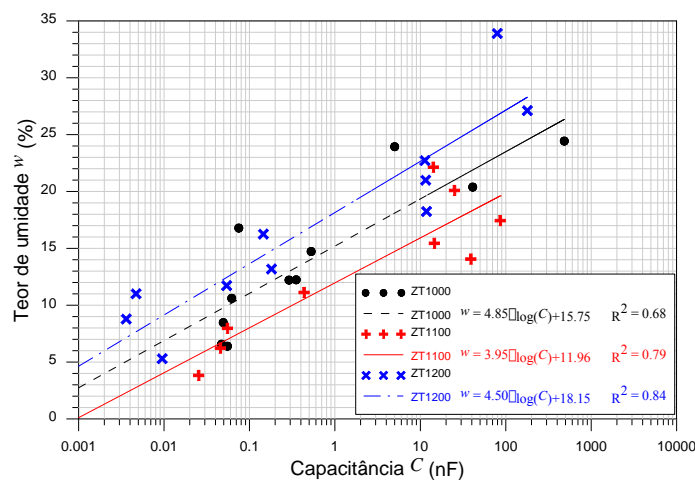


Figura 2. Calibração dos sensores.

Tabela 1. Parâmetros de interesse para a caracterização dos sensores calibrados.

Parâmetro		Sensor		
		ZT 1000	ZT 1100	ZT 1200
Intervalo de umidade (%)	Inicial	8,0	4,0	16,0
	Final	15,0	20,0	28,0
Amplitude do intervalo (%)		7,0	16,0	12,0
Erro médio (%)		7,8	10,8	8,2
Tempo de resposta médio (min)		15,0	41,7	37,0



Figura 3. Sensores analisados e arranjo experimental das calibrações.

O monitoramento da temperatura ambiente mostrou a capacitância dos sensores não se alteraram com a variação da temperatura.

4. Conclusões

A partir da análise dos resultados das calibrações, das faixas de utilização de cada sensor e das suas respectivas restrições constatou-se que para uma determinada faixa de teor de umidade, um dos sensores pode ser o mais indicado, não havendo nenhum que se sobressaia como melhor opção para todos os casos, ou algum que apresente resultados desfavoráveis ao ponto de nunca poder ser uma opção viável para algum caso.

Pode-se dizer, também, que o sensor de umidade analisado é funcional em relação ao solo estudado, para as faixas de umidade de serviço (e demais condições de contorno obtidas através das calibrações), pois seu tempo de resposta é reduzido e sua manipulação é simples. Analisando-se os resultados obtidos através do método estudado, pode-se dizer que este é acurado (pois a calibração teve como base o método gravimétrico, que é um método acurado), e preciso, uma vez que os erros encontrados para as condições de contorno do modelo são pequenos. No entanto, não se pode dizer que as curvas de calibração são válidas para qualquer tipo de solo, e confirmar sua eficácia em ensaios *in situ*, uma vez que não foram feitos testes nesse sentido. Também não foram feitos estudos sobre a influência da salinidade na resposta do sensor.

Agradecimentos

Ao Banco Santander pelo apoio financeiro na forma de concessão de bolsa de Iniciação Científica à primeira autora. Ao Grupo Crescimento de Cristais e Materiais Cerâmicos (IFSC-USP), pela ajuda na confecção das pastilhas cerâmicas. À Prof. Dra. Maria Inês Basso Bernardi pela orientação à primeira autora durante a realização da sua primeira Iniciação Científica.

Referências

- ASSIS, C. D. Avaliação de uma Sonda TDR Helicoidal para a Estimativa do Teor de Umidade dos Solos em Campo e Laboratório. 2008. 178 f. Dissertação (Mestrado), Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2008.
- CALDERÓN, V. J. V. Interpretação dos resultados de ensaios TDR para a determinação do Teor de umidade dos solos. 2010. 117 f. Dissertação (Mestrado), Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2010.
- LIMA, R. C. R. Síntese e processamento de cerâmicas de $ZrTiO_4$ aplicadas em sensores de umidade. 2013. 59 f. Relatório (Iniciação Científica), Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2013.
- LIMA, R. C. R. Desenvolvimento de um sensor capacitivo para determinação do teor de umidade de solos. 2014. 95 f. Relatório (Iniciação Científica), Departamento de Geotecnia, Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2014.



DESENVOLVIMENTO DE UM SISTEMA LIBS PORTÁTIL PARA ANÁLISE DE SOLO

M. Campos¹, K.S.G. Silva², P.R. Villas-Boas¹, M. Becker³, S. Crestana¹, D.M.B.P. Milori¹

- (1) Embrapa Instrumentação, Rua XV de Novembro, 1452, 13560-970, São Carlos, SP, marcelobtu@gmail.com, paulino.villas-boas@embrapa.br, silvio.crestana@embrapa.br, debora.milori@embrapa.br
(2) Departamento de Física, DF/UFSCar, Rodovia Washington Luiz, km 235, 13565-905, São Carlos, SP, ninloth@gmail.com
(3) USP EESC LabRom, Av. Trabalhador São-carlense, 400, 13562-590, São Carlos, SP, becker@sc.usp.br

Resumo: O agronegócio brasileiro é responsável por mais de 21 % do PIB brasileiro e com o aumento previsto pela ONU na população mundial de 33 % até o ano de 2050, há necessidade de tecnologias e conhecimentos que otimizem e tornem o processo de produção no campo mais eficiente, como por exemplo a agricultura de precisão. Nesse enfoque, técnicas de caracterização de solo rápidas, que não demandem nenhum tratamento desse solo e que possam ser realizadas *in situ* são extremamente necessárias. A Espectroscopia de Emissão em Plasma Induzido por Laser (LIBS) é uma técnica promissora e alternativa às tradicionais, pois pode analisar vários elementos ao mesmo tempo, em uma amostra, em menos de 1 minuto. Com o desenvolvimento tecnológico atual, foi possível desenvolver um sistema LIBS portátil, o qual apresentou excelentes resultados para análises de solos sem nenhum tratamento prévio, sendo possível definir linhas de elementos como C, Al, Si, Co, Ca, Fe, K, entre outros. Durante o SIAGRO 2014 será apresentado esse sistema LIBS portátil acoplado a um robô realizando medidas de modo remoto *in situ*.

Palavras-chave: LIBS, sistema portátil, solos, espectroscopia.

DEVELOPMENT OF A LIBS PORTABLE SYSTEM FOR SOIL ANALYSIS

Abstract: Agribusiness is responsible for over 21 % of Brazilian GNP. According to ONU, the mundial population will increase about 33% until 2050 and will require knowledge and technologies to optimize crop production, for example with precision agriculture. To accomplish such an endeavor, soil analysis requires fast with low or no sample pre-treatment measurements that can also be performed *in situ*. Laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) is a promising alternative for traditional techniques, since it can analyze several elements at the same time taking less than 1 minute per sample. With the current technologies, it was possible to develop a portable LIBS system, showing excellent results for soil analysis without any pretreatment. The LIBS spectra showed defined lines of elements such as C, Al, Si, Co, Ca, Fe, K, among others. The portable LIBS system developed in this work will be coupled to a rover and will be presented in Siagro 2014 to perform remote measurements *in situ*.

Keywords: LIBS, portable system, soils, spectroscopy.

1. Introdução

O agronegócio brasileiro é responsável por mais de 21 % do PIB (Produto Interno Bruto) do país e 40 % dos produtos vendidos em outros países. Além disso, é o setor que mais cresce no Brasil, sendo esse aumento de 7 % em 2013, em comparação aos setores de serviços e indústrias, 2 e 1,3 %, respectivamente (MAPA, 2014), mostrando a responsabilidade desse setor para o crescimento do PIB nacional. Nesse crescimento, o desenvolvimento agropecuário deve acompanhar a demanda nacional e mundial de forma sustentável, dessa forma, há necessidade de conhecimentos e tecnologias que otimizem e tornem mais eficiente o processo de produção no campo. Um relatório da ONU (2013) prevê que a população mundial deverá aumentar 33 % até 2050, necessitando urgentemente dessa eficiência do processo, que deverá ser alcançada com ajuda da agricultura de precisão.

No desenvolvimento da agricultura de precisão, constantemente buscam-se novas metodologias para análises que sejam mais rápidas, que não demandem preparação do ambiente, ecologicamente favoráveis (sem a geração de resíduos), de custo mais acessível e aplicável a uma grande variedade de elementos. Com o constante desenvolvimento da tecnologia, a possibilidade dessas análises serem realizadas *in situ* aumenta a cada dia, sendo que alguns métodos analíticos têm se tornado interessantes quando comparados com métodos tradicionais, encontrados na literatura. Entre essas técnicas, destaca-se a Espectroscopia de Emissão em Plasma Induzido por Laser, do inglês *Laser Induced Breakdown Spectroscopy* (LIBS), que tem a possibilidade de realizar medidas qualitativas, e em alguns casos quantitativas, de nutrientes, metais pesados e de carbono em amostras de solos (Pasquini et al., 2007, Cremers et al., 2001, Ferreira et al., 2008)

LIBS é uma técnica analítica na qual um laser pulsado de alta irradiância é focalizado sobre a superfície do material que se deseja analisar. Essa interação provoca uma microamostragem desse material por ablação e consequentemente a formação de um microplasma (~ 100.000 K), com excitação das espécies presentes. Devido à alta temperatura, o material se dissocia em íons e átomos excitados, que emitem radiação contínua. Após aproximadamente 1 a 2 μ s, o plasma que está se expandindo, se resfria (~ 5.000 a 15.000 K), momento em que ocorre a emissão de radiações características dos elementos constituintes do material (Pasquini et al., 2007). O tempo total, entre o disparo do laser e a aquisição dos dados é bem inferior a 1 segundo, o que garante a vantagem da técnica avaliar, em tempo real, a composição elementar de um material. Além disso, o material para análise necessita apenas de pouco ou quase nenhuma preparação, dispensando o uso de reagentes químicos nesse preparo.

Uma típica montagem de um espectrômetro LIBS é formada basicamente por um laser de alta irradiância, conjunto de lentes, para focalização do laser e coleta das emissões do plasma, fibra ótica para condução das emissões a um espectrômetro e um computador para aquisição e tratamento dos dados. Com o avanço da tecnologia, lasers de alta potência e espectrômetros de alta resolução de tamanhos reduzidos, com baixo consumo energético já são realidade. Sendo assim, o objetivo desse trabalho foi desenvolver um sistema LIBS portátil para ser embarcado em um robô para análises diretas em campo. Esse sistema visa mapear determinados compostos do solo de uma região, indicando, por exemplo, quais os nutrientes em cada região e a sua quantidade, com precisão de centímetros.

2. Materiais e Métodos

Para a construção do sistema LIBS portátil, foi necessária a escolha de equipamentos com baixo consumo de energia, para viabilizar o seu uso como portátil. O sistema foi construído com um laser modelo MK-367, da empresa Kigre, de Nd:YAG pulsado (Q-switched) emitindo em 1064 nm, com energia de pico de 25 mJ, duração de pulso de 4 ns e com uma taxa de repetição de 1 Hz. A alimentação desse laser, que consome apenas 300 mA, é realizada por uma bateria de 12 V. O espectrômetro utilizado modelo EPP2000-LR, da empresa StellarNet Inc., possui detector CCD de 2048 pixels, com faixa espectral de 190 a 400 nm e com resolução ótica de 0,2 nm. A alimentação do espectrômetro é realizada com uma bateria de 5 V, consumindo apenas 100 mA.

Para que seja viável a análise em campo, todos os componentes do sistema LIBS devem ficar a uma altura razoável do solo, para que nenhum choque ocorra durante a movimentação e/ou análise e para que não acumule sujeira nos elementos óticos, o que diminuiria a sua performance. Portanto, acoplar e ajustar o sistema de lentes de coleta, que são os elementos mais próximos ao solo é um dos maiores desafios do projeto. Esse sistema foi desenvolvido de forma que o seu primeiro elemento fique a uma distância de 10 cm do solo.

Paralelamente foi desenvolvido um sistema de controle remoto com um minicomputador, para a aquisição dos dados, com dimensões de um cartão de crédito, reduzindo drasticamente as dimensões do sistema de LIBS Portátil. O sistema foi separado em duas regiões, para facilitar a inserção no robô. Uma região contém o minicomputador, lentes de focalização e de coleta, laser e controlador do laser, com dimensões de 200x200x100 mm e a outra contendo a fonte do laser, o espectrômetro e as alimentações com 250x200x60 mm. Esse sistema acoplado ao robô será apresentado durante o SIAGRO 2014, com uma demonstração ao vivo.

3. Resultados e Discussão

Para o desenvolvimento do sistema LIBS portátil, a construção foi dividida em duas etapas. Na primeira, foi realizada uma montagem parcial do sistema portátil, pois foi utilizada a fibra ótica coletora colocada diretamente na região do plasma formado. Essa etapa precisou ser realizada, pois tanto a distância da coleta das radiações do plasma, como a irradiância do laser influenciam no espectro final. Sendo assim, essa montagem foi utilizada para alinhar o sistema de lente de focalização e determinar a eficiência do laser no sistema LIBS. Para tal teste, foi utilizada uma chapa de alumínio como amostra e obtido o espectro apresentado pela linha preta na Figura 1. O espectro da Figura 1 mostra os picos característicos das transições do alumínio, com boa relação sinal/ruído. Sendo assim, o sistema ficou inicialmente configurado, e foram fixados todos os elementos óticos/mecânicos alinhados.

A segunda etapa do desenvolvimento do sistema LIBS portátil foi a substituição da fibra ótica que estava disposta de tal forma a coletar diretamente a radiação do plasma gerado, para um sistema de lentes para aquisição à distância, sendo possível a coleta da luz do plasma a uma distância segura, sem que o sistema de detecção fosse danificado. Através desse novo sistema, as lentes de coleta foram calibradas, para uma resposta mais próxima possível do obtido pela fibra ótica direta no plasma. O espectro obtido para esse novo sistema é apresentado em vermelho na Figura 1. O novo sistema de lentes de coleta desenvolvido apresenta uma ótima resposta, equiparável ao sistema com a fibra direta e foi fixado no sistema portátil.

Com o sistema portátil previamente montado e ajustado para ser embarcado no robô a uma distância de 10 cm entre o sistema de lente coletora e a amostra, foram realizadas medidas para diferentes tipos de amostras. A Figura 2 apresenta o espectro LIBS obtido pelo sistema portátil em pastilhas de KBr, apresentando novamente uma boa relação sinal/ruído, com os picos do potássio bem definidos.

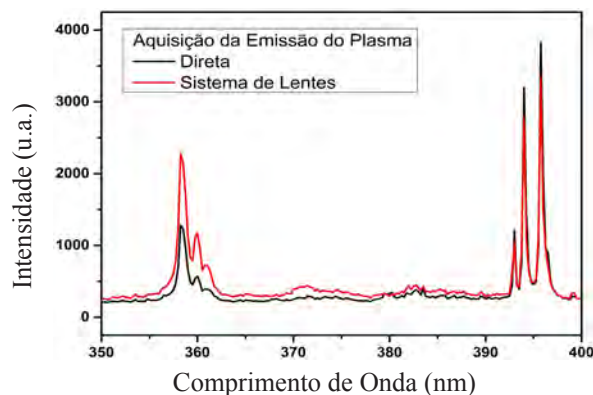


Figura 1. Espectro de uma chapa de alumínio obtido pelo sistema LIBS portátil.

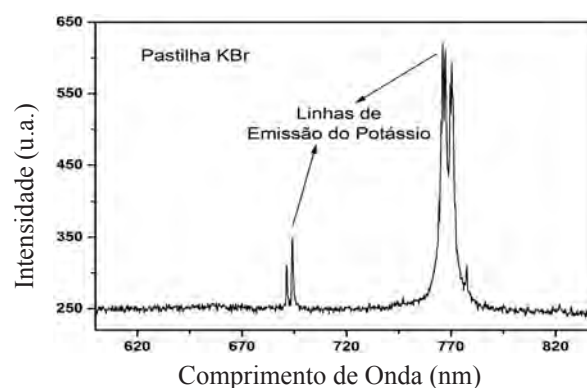


Figura 2. Espectro LIBS da pastilha de KBr obtida pelo sistema portátil.

Essas medidas de K são interessantes do ponto de vista da análise de fertilizantes em solos, podendo assim quantificá-los e descobrir regiões com maior deficiência que outras. Atualmente as análises do solo são realizadas com amostras compostas de 10 a 20 pontos em um talhão coletadas aleatoriamente. Para quantificação elementar, as amostras são tratadas com reagentes químicos que no final da análise geram resíduos. Assim, as análises de solo realizadas dessa forma representam a média de uma área grande e não a heterogeneidade do terreno.

O sistema portátil desenvolvido permite realizar medidas *in situ* com distâncias mais reduzidas entre os pontos, por exemplo, a cada metro. Assim, o sistema desenvolvido pode gerar mapas de nutrientes de um terreno com resoluções melhores e otimizar a aplicação de fertilizante, reduzindo o desperdício e poluição e aumentando a produtividade.

Como o principal objetivo deste trabalho é a análise de solos *in situ* sem preparo, testamos o sistema LIBS portátil desenvolvido para analisar uma amostra de solo indeformada da Fazenda Canchim, Embrapa Pecuária Sudeste, São Carlos-SP. A Figura 3 apresenta o espectro obtido com o sistema desenvolvido. No espectro da Figura 3 podemos observar a boa resolução dos picos referentes a vários elementos. Com essa técnica é possível observar se no solo há contaminação devido a algum elemento, através de uma análise qualitativa no espectro, e também pode ser realizada uma análise quantitativa, realizando o ajuste da linha referente à sua emissão. Esse software já está em desenvolvimento e será adicionado ao microcomputador, para uma pré-análise ao mesmo tempo em que as medidas no solo são realizadas. Assim qualquer deficiência significativa encontrada durante a pré-análise, os dados podem ser enviados imediatamente para que os problemas sejam resolvidos.

4. Conclusões

O desenvolvimento do sistema LIBS portátil obteve resultados promissores. O sistema de lentes para coleta do plasma, que seria um dos maiores problemas no desenvolvimento, teve um resultado excelente, ficando semelhante ao teste de aquisição com a fibra ótica direta no plasma. A análise da pastilha de KBr apresentou os picos característicos do potássio com grande relação sinal/ruído, mostrando a viabilidade de análise de fertilizantes e nutrientes no solo. O resultado mais importante foi a realização da medida de amostras de solo sem nenhum tratamento, como se tivessem sido realizadas diretamente no solo, obtendo, também, boa relação sinal/ruído, reforçando explicitamente a utilização desse sistema diretamente no plantio, acoplado a um robô.

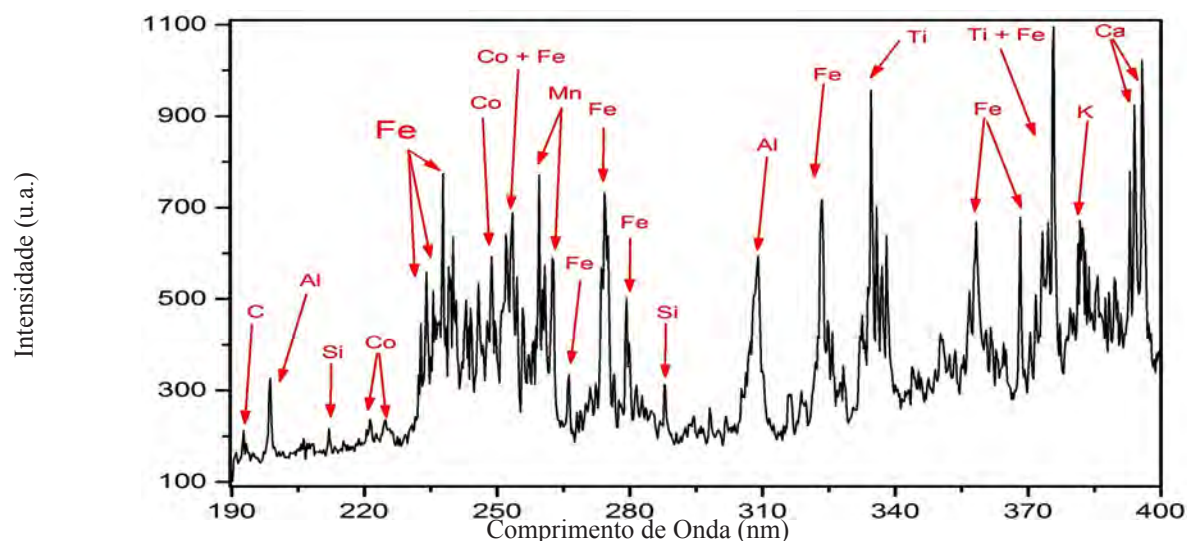


Figura 3. Espectro LIBS de uma amostra de solo intacta obtida pelo sistema portátil.

Agradecimentos

Agradecemos ao CNPq (projetos nº 403405/2013 e 479994/2013-7), à Fapesp (CEPOF - projeto nº 2013/07276-1), à CAPES e à Embrapa (projetos 03.11.09.013.00.00 e 04.11.10.004.00.06.02) pelo apoio financeiro.

Referências

- CREMERS, D. A., EBINGER, M. H., BRESHEARS, D. D., UNKEFER, P. J., KAMMERDIENER, S. A., FERRIS, M. J., CATLETT, K. M. & BROWN, J. R., J. Measuring Total Soil Carbon with Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS). *Journal of Environmental Quality*, v.30, p. 2202, 2001.
- FERREIRA, E. C., MILORI, D. M. B. P., FERREIRA, E. J., DA SILVA, R. M. & MARTIN-NETO, L., Artificial neural network for Cu quantitative determination in soil using a portable Laser Induced Breakdown Spectroscopy system, *Spectrochimica Acta Part B*, v.63, p. 1216, 2008.
- MAPA, Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. PIB do agronegócio deve crescer 4% este ano 2014. Disponível em: <<http://www.agricultura.gov.br/comunicacao/noticias/2014/02/pib-do-agronegocio-deve-crescer-4porcento-este-ano>>. Acesso em 01 set. 2014.
- ONU. População mundial deve atingir 9,6 bilhões em 2050, diz novo relatório da ONU. Disponível em: <<http://www.onu.org.br/populacao-mundial-deve-atingir-96-bilhoes-em-2050-diz-novo-relatorio-da-onu/>>. Acesso em 01 set. 2014.
- PASQUINI, C., CORTEZ, J., SILVA, L. M. C. & GONZAGA, F. B., Laser Induced Breakdown Spectroscopy, *Journal of the Brazilian Chemical Society*, v.18, p.463, 2007.



PROJETO DE UM GERADOR DE ATRASO DIGITAL MICROCONTROLADO

A. Fragalli¹, M. Campos², D.M.B.P. Milori², P.R. Villas-Boas²

(1) Escola de Engenharia de São Carlos, EESC/USP, Rua Pastor Cyrus Basset Dawsey, 119, 13569-530, São Carlos, SP, fragalli.andre@gmail.com

(2) Embrapa Instrumentação, Rua Quinze de Novembro, 1452, 13560-970, São Carlos, SP, marcelobtu@gmail.com, debora.milori@embrapa.br, paulino.villas-boas@embrapa.br

Resumo: O Laboratório de Ótica e Fotônica da Embrapa Instrumentação tem trabalhado no desenvolvimento de técnicas para análise de propriedades físicas e químicas de solos e no diagnóstico de estresses bióticos (e.g. pragas e doenças) e abióticos (e.g. carência de nutrientes e água). Dentre as técnicas fotônicas, o grupo tem investido na espectroscopia de emissão de plasma induzido por laser (do inglês, LIBS), a qual avalia a composição química das amostras. Para que a análise ocorra adequadamente, faz-se necessária uma interface adequada para o controle e aquisição dos dados, sendo o controle temporal, um fator de primordial importância para um funcionamento adequado do sistema LIBS. Um gerador de atraso consiste em um equipamento eletrônico que atrasa um pulso recebido em sua entrada por certo intervalo de tempo, de acordo com a necessidade da aplicação. Neste projeto, foi desenvolvido um gerador de atraso digital microcontrolado no qual o usuário pode fazer o ajuste de tempo desejado para após um dado sinal de entrada, obter na saída, após o tempo desejado, um sinal de cinco volts com comprimento de pulso de cem microssegundos. Este projeto foi elaborado visando essencialmente a aplicação do gerador em um equipamento LIBS, mas podendo ser aplicado em outras finalidades.

Palavras-chave: LIBS, gerador de atraso, microcontrolador.

DESIGN OF A MICROCONTROLLED DIGITAL DELAY GENERATOR

Abstract: The Optics and Photonics Laboratory at Embrapa Instrumentation has been developing techniques for analysis of physical and chemical properties of soils and the diagnosis of biotic (e.g. plagues and diseases) and abiotic (e.g. nutrient and water stress). Among the photonic techniques, special attention has been given to laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS), which evaluates the chemical composition of samples. The LIBS analysis requires a precise timing delay control, synchronizing the laser pulse shoot and the detection system so that meaningful data is collected. Such a control is performed by a time delay generator, which costs more than a thousand dollars. A time delay generator consists of electronic device that receives a pulse and retransmits it after a given fraction of time, which varies from nanoseconds to seconds according to the needs of the application. In this paper, we show the project of a microcontrolled digital time delay generator developed in Embrapa Instrumentation facility. In this generator the user can choose the desired delay from nanoseconds to seconds aiming at finding the delay that gives the best signal/noise ratio. This project was designed to be integrated in a portable LIBS system, however it can also be applied for other purposes, including double pulse LIBS.

Keywords: LIBS, time delay, microcontroller.

1. Introdução

Dentre as técnicas para análise da composição do solo em desenvolvimento pelo Laboratório de Óptica da Embrapa Instrumentação destaca-se a espectroscopia de emissão óptica com plasma induzido por laser (LIBS) (MYERS et al., 2008). Esta técnica possui dentre várias vantagens em especial, a avaliação em tempo real da composição elementar de amostras sólidas, líquidas ou gasosas (LÓPEZ et al., 2011) com pouca ou nenhuma preparação prévia (HERNÁNDEZ et al., 2011).

A técnica LIBS é baseada na aplicação de um pulso de laser de alta potência, focado por meio de lentes em uma amostra, visando criar uma ruptura dielétrica, o qual gera um plasma. Esta ruptura ocorre devido ao aquecimento da amostra (podendo atingir 100.000 K) causando a quebra de ligações moleculares e excitando elétrons dos átomos e íons resultantes no plasma. No instante de formação do plasma uma luz branca é liberada, resultado da alta temperatura (Figura 1), mascarando as emissões de radiação de interesse, mas desaparece poucos microssegundos depois, permitindo a coleta dos dados desejados por um espectrômetro (YANG et al., 2009), onde a luz é decomposta. Um detector calibrado mede a intensidade de cada comprimento de onda, convertendo-a em um espectro de emissão característico de cada amostra. O espectro LIBS coletado permite, então, realizar análises qualitativas e quantitativas da composição de amostras (PIERCE et al., 2004).

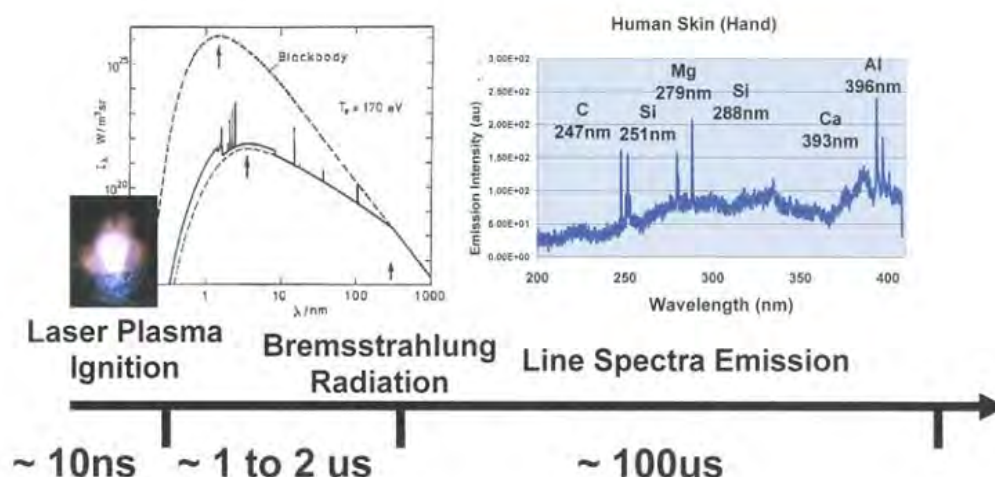


Figura 1. Linha temporal referente à emissão de radiação. Logo após a interação do laser com a amostra, a intensidade de radiação de fundo é tão grande que não é possível detectar as linhas de emissões (figura da esquerda). À medida que o tempo aumenta a intensidade da radiação de fundo diminui e as linhas de emissão dos elementos da amostra ficam evidentes. Esperado o atraso certo, a radiação de fundo pode ser ignorada (figura da direita). Fonte: Myers, 2008.

Tendo-se em vista a necessidade do controle temporal com relação ao atraso entre o disparo do laser e a aquisição dos dados, foi elaborado o projeto de um gerador digital de atraso microcontrolado, visando permitir uma sincronia entre os equipamentos envolvidos no sistema. O principal objetivo deste trabalho foi desenvolver um gerador de baixo custo para ser integrado ao sistema LIBS portátil, permitindo assim realizar estudos para determinar o atraso que proporcione a melhor relação sinal/ruído para aplicações de interesse.

2. Materiais e Métodos

O atraso foi elaborado com base em multivibradores monoestáveis, sendo escolhido o circuito integrado TC74HC123F. Estes circuitos integrados funcionam como temporizadores, cuja constante de tempo pode ser ajustada por meio de um arranjo entre capacitores e resistores, podendo variar de nanossegundos até segundos (Figura 2). No lugar de resistores fixos, foram utilizados potenciômetros digitais (MCP41100) com escala de oito bits, ou seja, duzentos e cinquenta e seis valores possíveis para um intervalo de zero até cem quilohms, ajustáveis via comunicação serial SPI.

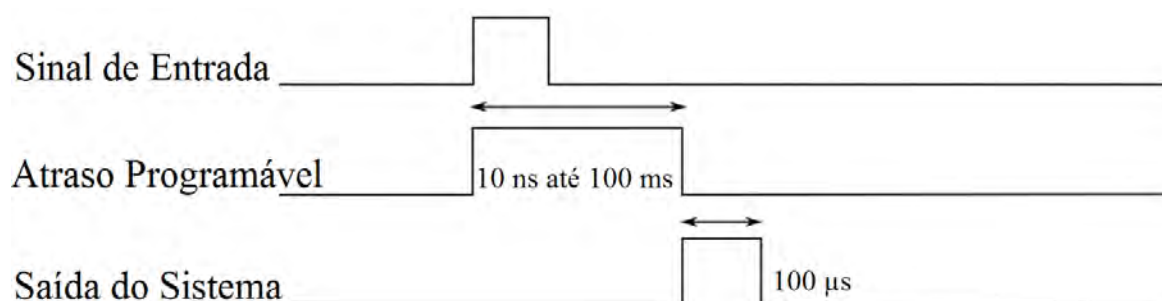


Figura 2. Representação gráfica do funcionamento do gerador de atraso. Ao receber um sinal, o gerador o atrasa entre 10 ns e 100 ms, de acordo com a aplicação do usuário, e o retransmite após o atraso programado.

Para o controle do sistema, foi escolhido o microcontrolador PIC18F4550, o qual possui frequência de operação de até 48 MHz e memória programável do tipo FLASH de 32 KBytes, fato que possibilita escrever/apagar eletricamente com grande rapidez, e uma SRAM de 2 KBytes aliada a uma EEPROM de 256 Bytes para armazenamento de dados. Apresenta também 13 portas configuráveis, como conversores A/D de 10 bits e 35 pinos de I/O agrupados em um conjunto de 5 portas.

Com relação à interface com o usuário foi elaborado um teclado matricial em conjunto com um display de LCD de 2x16 com luz de fundo para a exibição das configurações selecionadas e ajustes das mesmas, visando uma maior facilidade na configuração do dispositivo.

O código de controle do sistema foi desenvolvido utilizando a linguagem de programação C, a qual é uma linguagem estruturada e compilável de propósito geral, muito utilizada em programação de microcontroladores.

A lógica do código se baseia em, a partir da configuração inicial do tempo desejado pelo usuário através da interface, selecionar qual a melhor configuração a ser aplicada para o tempo escolhido, ou seja, quais integrados serão habilitados para se obter a melhor aproximação do valor desejado para o tempo escolhido. Posteriormente



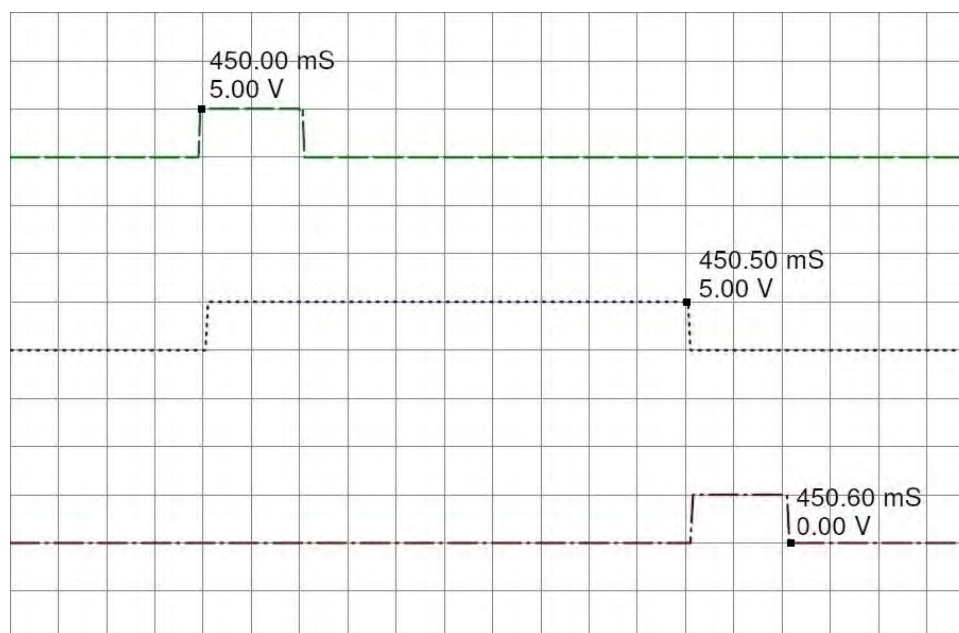


Figura 4. Simulação realizada para um tempo de 500 μ s de atraso.

4. Conclusões

O projeto mostrou uma alternativa perfeitamente viável e eficiente para aplicações nas quais se necessita de um sistema de atraso compacto e de baixo custo podendo ter sua saída adaptada conforme a necessidade com pequenas mudanças.

Agradecimentos

Agradecemos ao CNPq (projetos nº 403405/2013 e 479994/2013-7), à Fapesp (CEPOF - projeto nº 2013/07276-1) e à Embrapa (projeto 04.11.10.004.00.00) pelo apoio financeiro.

Referências

- HERNÁNDEZ, R. C. Aplicaciones de la técnica LIBS (Laser induced breakdown spectroscopy) a la caracterización de materiales. Encuentro Internacional de Investigadores en Material y tecnología do Plasma. Bucaramanga. Colombia, 2011. p. 22.
- MYERS, M. J.; MYERS, J. D.; MYERS, A. G. Laser Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS). 2008. p. 25.
- YANG, N. F. Elemental Analysis of Soils Using Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS). University of Tennessee, 2009.
- PIERCE, W.; CHRISTIAN, S. M.; MYERS, J. M.; MYERS, J. D. Field Testing for environmental pollutants using briefcase sized portable LIBS system. International Conference on Laser Induced Plasma Spectroscopy and Applications, 2004. p. 14.
- LÓPEZ, S.; MEJÍA, J.; PAREJA, J.; MOLINA, A. Bioprocesos y Flujos Reactivos. Facultad de Minas, Universidad Nacional de Colombia, Sede Medellín. Colombia, 2011. p. 6.



CARACTERIZAÇÃO DA REFLETÂNCIA ESPECTRAL DE VARIEDADES DE ALFACE EM PÓS-COLHEITA

M.R. Verruma-Bernardi¹, F.C. Sala¹, M.H.F. Spoto², K.R. Borba³, M.D. Ferreira⁴, A.C.C. Bernardi⁵

- (1) Centro de Ciências Agrárias, Universidade Federal de São Carlos, UFSCar, Rodovia Anhanguera, Km 174, Araras, SP, verruma@cca.ufscar.br, fcsala@cca.ufscar.br
(2) Escola Superior Luiz de Queirós, ESALQ/USP, Avenida Pádua Dias, 11, 13418900, Piracicaba, SP, mhfspoto@esalq.usp.br
(3) Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, UNESP, Rod. Araraquara-Jaú, Km 1, 14800-901, Araraquara, SP, borbakr@gmail.com
(4) Embrapa Instrumentação, Rua Quinze de Novembro, 1452, 13561-206, São Carlos, SP, marcos.david@embrapa.br
(5) Embrapa Pecuária Sudeste, Rodovia Washington Luiz, Km 234, 13560-970, São Carlos, SP, alberto.bernardi@embrapa.br

Resumo: O monitoramento da qualidade dos produtos agrícolas é essencial em todas as etapas desde a produção até a comercialização. O uso de sensores baseados na refletância do visível é um método sem contato e não destrutivo o qual pode ser muito útil para avaliar a qualidade da alface armazenada. O objetivo deste trabalho foi caracterizar a refletância espectral de nove variedades de alface durante o armazenamento. O índice de diferença de vegetação normalizado (NDVI) e o teor de clorofila (Chl) foram medidos com o sensor óptico ativo *Crop Circle*. Os resultados indicaram que os sensores oferecem rápida e estimativa não-destrutiva dos índices de vegetação de alfaces armazenadas e podem fornecer indicações de qualidade do produto.

Palavras-chave: NDVI, NDRE, Chl, *Lactuca sativa*, armazenamento, cor.

SPECTRAL REFLECTANCE CHARACTERIZATION OF PPOST-HARVESTED LETTUCE VARIETYS

Abstract: Monitoring the quality of agricultural products is essential from production to marketing. Sensors use based on visible reflectance is non-destructive and contactless method which can be very useful to assess the quality of the stored lettuce. The aim of this study was to characterize the spectral reflectance of nine varieties of lettuce during storage. NDVI, NDVRE and chlorophyll content (Chl) readings were taken each two days during a 8-day period storage with a crop circle active optical sensor. The results indicated that the sensors offer fast and non-destructive estimation of vegetation indices stored lettuces and can provide indications of product quality.

Keywords: NDVI, NDRE, Chl, *Lactuca sativa*, storage, colour.

1. Introdução

O monitoramento da qualidade dos produtos agrícolas é essencial em todas as etapas desde a produção até a comercialização (ABBOTT, 1999). Os diversos sensores podem desempenhar um papel-chave na identificação das propriedades e características dos produtos. Por isso sua utilização em ensaios não destrutivos são fundamentais para o monitoramento e controle de qualidade e segurança do produto (RUIZ-ALTISENT et al., 2010).

As propriedades de refletância de um produto agrícola, na região do visível (aproximadamente 400-780 nm) são percebidas pelos seres humanos como a cor dos produtos. A cor é um atributo diretamente relacionado com a aparência do produto (ABBOTT, 1999), e o espectro da refletância no visível tem sido relacionado com os processos de maturação e/ou deterioração de frutos e também de vegetais folhosos (RUIZ-ALTISENT et al., 2010).

A mensuração da refletância espectral é uma abordagem sem contato e não destrutiva que tem sido utilizada com sucesso para a determinação de deficiências nutricionais, estresse abióticos, e estimativos da biomassa das culturas (TUMBO et al., 2002). A luz vermelha é absorvida pelos pigmentos verdes (clorofila), em tecidos fotosinteticamente ativos, e, portanto, a proporção refletida varia inversamente à quantidade de biomassa vegetal. No entanto, no campo, a intensidade de luz vermelha refletida vai depender não apenas da proporção absorvida, mas, também, da intensidade incidente, que varia com a localização e hora do dia. O índice de diferença de vegetação normalizado (NDVI), por ser uma ferramenta rápida e eficiente de detecção de variações na vegetação (ROUSE et al., 1973), é comumente usado para avaliar a sanidade, a biomassa e o teor de nutrientes das plantas. O conteúdo de clorofila (Chl) do dossel de uma cultura é uma variável biofísica que expressa quantitativamente a capacidade

fotossintética da vegetação e está relacionada a parâmetros biofísicos do dossel, como teor de nitrogênio, biomassa, coloração verde, índice de área foliar total, balanço de troca de CO₂, e radiação fotossinteticamente ativa absorvida - PAR (GITELSON et al., 2005).

O objetivo deste trabalho foi caracterizar a refletância espectral de nove variedades de alface durante o armazenamento.

2. Material e Métodos

O estudo foi conduzido no Laboratório de Pós-colheita em Frutas e Hortaliças da Embrapa Instrumentação, em São Carlos, SP. As variedades de alfaces (*Lactuca sativa*): Brunela, Crocantela, Green Frisly, Pira Roxa, Romanela, Rubinela, Sophia, SVR, Vanda foram cultivadas em sistema hidropônico. As alfaces foram colhidas, embaladas e armazenadas em câmara fria à 10°C umidade relativa de 90%.

Os dados de refletância das variedades de alface foram coletadas utilizando o sensor *Crop Circle ACS-430* (Holland Scientific, Lincoln, NE) periodicamente a cada dois dias, desde a colheita até o 8º dia de armazenamento. O sensor ativo ACS-430 mede a refletância da luz do solo e das culturas emitida por um diodo emissor de luz policromática modulada (LED) em três canais ópticos (670, 720 e 760 nm) (Solari et al., 2008). As medidas foram realizadas a aproximadamente 0,5 m acima e perpendicular ao dossel das plantas. A partir das medidas foram calculados os índices descritos nas equações a, b e c:

a) *Normalized difference vegetation index* ou Índice de diferença de vegetação normalizado (NDVI), relacionado à quantidade de biomassa verde, teor e conteúdo de pigmentos e estresse hídrico (Rouse et al., 1973):

$$NDVI = (Nir_{760} - Vis_{670}) (Nir_{760} + Vis_{670})^{-1} \quad (1)$$

b) *Normalized difference red edge* ou diferença normalizada na banda do vermelho (NDRE), relacionado aos teores de clorofila e N na biomassa (Barnes et al., 2000; Rodriguez et al., 2006):

$$NDRE = (Nir_{760} - Re_{720}) (Nir_{760} + Re_{720}) \quad (2)$$

c) *Chlorophyll Index* ou índice de clorofila (Chl), relacionado ao teor de clorofila (Gitelson et al., 2003):

$$Chl = 1 - [(Nir_{760}) (Re_{720})^{-1}] \quad (3)$$

onde, NIR₇₆₀, Re₇₂₀ e VIS₆₇₀ são as refletâncias das bandas nos comprimentos de luz de 760, 720 e 670nm.

Utilizou-se um delineamento experimental de blocos ao acaso em esquema fatorial, sendo os fatores: nove variedades de alface, cinco avaliações com quatro repetições. Os dados foram submetidos à análise de variância (ANOVA) considerando os efeitos de bloco e de tratamentos.

3. Resultados e Discussão

O cálculo do NDVI é feito pela diferença de refletância entre a faixa de infravermelho próximo (NIR) e a do vermelho visível (VIS) e normalizada pela divisão da soma das faixas de NIR e VIS (ROUSE et al., 1973). Neste índice, é incluída especificamente a região do vermelho, em substituição a de toda região do visível, devido à maior absorção da radiação eletromagnética pela clorofila para esta faixa espectral em relação às demais. Na Tabela 1 é mostrada a variação das leituras de NDVI das variedades Brunela, Green Frisly, Pira Roxa, Romanela, Sophia, e Vanda de alface em função dos dias de armazenamento. As leituras obtidas no presente estudo foram altas, e apresentam pouca variação, sendo que os valores observados variaram de 0,416 a 0,932.

Outra área espectral de considerável interesse tem sido a NDRE ou *Normalized difference red edge* (diferença normalizada na banda do vermelho) normalizada pela divisão da soma das faixas de forte absorção de luz vermelha de clorofila (~ 720 nm) e a banda altamente reflexiva do infravermelho próximo (~ 760 nm). Esta região de comprimento de onda é muitas vezes referida como a *red edge* ("banda vermelha"). De acordo com Barnes et al. (2000) e Rodriguez et al. (2006) a *red edge* se modifica para comprimentos de onda ligeiramente mais longos com o aumento do teor de clorofila. Dessa forma, sendo um índice útil para avaliar a qualidade de alfaces armazenadas. Na Tabela 1 estão as leituras de NDRE para as variedades estudadas em função do tempo de armazenamento. As leituras obtidas no presente estudo apresentaram pouca variação com valores variando de 0,107 a 0,332.

A concentração de clorofila (Chl) é muito importante, pois esta estrutura molecular controla o potencial fotossintético e, por consequência, a produção primária de uma cultura. Como a clorofila incorpora uma grande parte do N total das folhas, e o seu teor é uma estimativa indireta precisa do estado nutricional de plantas (MARS-CHNER, 1995). A Tabela 1 mostra as leituras de Chl das variedades de alface. Observou-se que o Chl variou significativamente ao longo do período de armazenamento para as variedades Brunela, Crocantela, Green Frisly, Pira Roxa, Romanela, Sophia, e Vanda. Sendo que apenas a SRV não apresentou variação neste índice. As leituras de Chl variam de 0,243 a 1,000. E as variações significativas indicaram redução do índice até o 4 e 6 dias de armazenamento e posteriormente um aumento dos valores das leituras.

Tabela 1. Média e desvio padrão das leituras de NDVI¹, NDRE², Chl³ das variedades de alface em função dos dias de armazenamento.

Variedades	Armazenamento	NDVI		NDRE		Chl	
	Dias						
Brunela	0	0,883	±0,007	0,216	±0,023	0,553	±0,077
	2	0,800	±0,031	0,155	±0,011	0,368	±0,030
	4	0,805	±0,019	0,155	±0,004	0,367	±0,012
	6	0,794	±0,023	0,149	±0,006	0,351	±0,016
	8	0,820	±0,001	0,170	±0,013	0,410	±0,037
Teste F		17,30***		13,96***		16,08***	
Crocantela	0	0,891	±0,017	0,271	±0,051	0,754	±0,184
	2	0,834	±0,027	0,203	±0,041	0,519	±0,129
	4	0,811	±0,033	0,167	±0,038	0,406	±0,111
	6	0,795	±0,097	0,193	±0,042	0,483	±0,127
	8	0,799	±0,043	0,178	±0,044	0,439	±0,130
Teste F		2,32 ^{NS}		3,51*		3,96*	
Green Frisly	0	0,855	±0,060	0,291	±0,031	0,826	±0,127
	2	0,653	±0,164	0,236	±0,031	0,627	±0,100
	4	0,711	±0,089	0,242	±0,017	0,640	±0,057
	6	0,798	±0,054	0,263	±0,018	0,718	±0,067
	8	0,793	±0,035	0,246	±0,013	0,658	±0,047
Teste F		2,98*		3,55*		3,70*	
Pira Roxa	0	0,919	±0,011	0,303	±0,021	0,874	±0,087
	2	0,875	±0,012	0,253	±0,011	0,681	±0,038
	4	0,840	±0,036	0,218	±0,031	0,560	±0,106
	6	0,876	±0,016	0,245	±0,027	0,653	±0,095
	8	0,851	±0,011	0,243	±0,012	0,644	±0,042
Teste F		9,63**		8,19**		8,73**	
Romanela	0	0,867	±0,014	0,251	±0,044	0,681	±0,164
	2	0,826	±0,020	0,205	±0,016	0,522	±0,051
	4	0,831	±0,055	0,210	±0,049	0,541	±0,162
	6	0,735	±0,059	0,162	±0,020	0,388	±0,055
	8	0,662	±0,158	0,146	±0,033	0,347	±0,091
Teste F		2,81 ^{NS}		3,85*		3,75*	
Rubinela	0	0,881	±0,024	0,210	±0,031	0,534	±0,103
	2	0,817	±0,041	0,169	±0,011	0,408	±0,032
	4	0,813	±0,028	0,158	±0,022	0,376	±0,063
	6	0,808	±0,022	0,143	±0,014	0,333	±0,038
	8	0,832	±0,012	0,181	±0,017	0,444	±0,051
Teste F		4,84*		6,09*		5,84**	
Sophia	0	0,831	±0,044	0,195	±0,018	0,493	±0,054
	2	0,694	±0,072	0,148	±0,010	0,352	±0,029
	4	0,745	±0,034	0,126	±0,014	0,289	±0,035
	6	0,789	±0,025	0,163	±0,003	0,392	±0,008
	8	0,734	±0,032	0,142	±0,018	0,336	±0,049
Teste F		5,60**		14,72***		15,96***	
SVR	0	0,842	±0,019	0,191	±0,033	0,476	±0,103
	2	0,787	±0,067	0,176	±0,051	0,438	±0,156
	4	0,794	±0,030	0,151	±0,020	0,356	±0,057
	6	0,816	±0,020	0,189	±0,023	0,468	±0,068
	8	0,822	±0,026	0,193	±0,021	0,480	±0,064
Teste F		1,46 ^{NS}		1,25 ^{NS}		1,15 ^{NS}	
Vanda	0	0,869	±0,012	0,236	±0,012	0,622	±0,039
	2	0,836	±0,024	0,197	±0,039	0,497	±0,122
	4	0,811	±0,022	0,165	±0,024	0,397	±0,071
	6	0,829	±0,019	0,191	±0,025	0,476	±0,075
	8	0,834	±0,011	0,210	±0,024	0,536	±0,074
Teste F		5,09**		4,05*		4,17*	

¹Índice de Diferença de Vegetação Normalizado; ²Diferença Normalizada na Banda do Vermelho; ³Índice de clorofila.

4. Conclusões

Os resultados indicaram que os sensores oferecem rápida estimativa não-destrutiva dos índices de vegetação de alfaves armazenadas e podem fornecer indicações de qualidade do produto.

Referências

- ABBOTT, J. A. Quality measurement of fruits and vegetables. *Postharvest Biology and Technology*, v.15, n.3, p. 207-225, 1999.
- BARNES, E.M.; CLARKE, T.R.; RICHARDS, S.E.; COLAIZZI, P.D.; HABERLAND, J.; KOSTRZEWSKI, M.; WALLER, P.; CHOI, C.; RILEY, E.; THOMPSON, T.; LUSCANO, R.J.; LI, H.; MORAN, M.S. Coincident detection of crop water stress, nitrogen status and canopy density using ground-based multispectral data. Unpaginated CD-ROM (13.pdf). *Proceedings of the Fifth International Conference on Precision Agriculture*, Bloomington, MN. 16–19, July 2000. ASA-CSSA-SSSA, Madison, WI.
- GITELSON, A.A.; VIÑA, A.; CIGANDA, V.; RUNDQUIST, D.C.; ARKEBAUER, T.J. Remote estimation of canopy chlorophyll content in crops. *Geophysical Research Letters*, v.32, L08403, 2005. <http://dx.doi.org/10.1029/2005GL022688>
- MARSCHNER, H. Mineral nutrition of higher plants. New York: Academic Press, 1995. 889p.
- RODRIGUEZ, D.; FITZGERALD, G.J.; BELFORD, R.; CHRISTENSEN, L. Detection of nitrogen deficiency in wheat from spectral reflectance indices and basic crop eco-biophysiological concepts. *Australian Journal of Agricultural Research*, v.57, n.7, p.781-89, 2006.
- ROUSE, J.W.; HAAS, R.H.; SCHELL, J.A.; DEERING, D.W. Monitoring vegetation systems in the great plains with ERTS. *In: Earth Resources Technology Satellite -1 Symposium*, 3, 1973, Washington. Anais. Washington, D.C.: NASA, Goddard Space Flight Center 1:309-317. 1973
- RUIZ-ALTISENT, M.; RUIZ-GARCIA, L.; MOREDA, G.; LU, R.; HERNANDEZ-SANCHEZ, N.; CORREA, E.; DIEZMA, B.; NICOLAI, B.; GARCIA-RAMOS, J. Sensors for product characterization and quality of specialty crops - A review. *Computers and Electronics in Agriculture*, v.74, n.2, p.176-194, 2010.
- SOLARI, F.; SHANAHAN, J.; FERGUSON, R.B.; SCHEPERS, J.S.; GITELSON, A.A. Active sensor reflectance measurements of corn nitrogen status and yield potential. *Agronomy Journal*, v.100, n.3, p.571-579, 2008.
- TUMBO, S.D.; WAGNER, D.G.; HEINEMANN, P.H. Hyperspectral-based neural network for predicting chlorophyll status in corn. *Transactions of the ASAE*, v.45, n.3, p.825-832, 2002.



SISTEMA EMBARCADO PARA MENSURAÇÃO DE IMPACTOS NO TRANSPORTE DE FRUTAS E HORTALIÇAS

T.C. Oliveira¹, F.E.B. Poletto¹, W.P. Beneducci¹, M.D. Ferreira²

(1) Universidade Federal de São Carlos, Rodovia Washington Luís, Km 235, 13565-905, São Carlos, SP,
thataceballos@gmail.com, febpoletto@yahoo.com.br, willianpolite@gmail.com

(2) Embrapa Instrumentação, Rua Quinze de Novembro, 1452, 13560-970, São Carlos, SP,
marcos.david@embrapa.br

Resumo: As perdas pós-colheita de frutas e hortaliças são altas, tanto em países desenvolvidos, como em desenvolvimento. Vibrações constantes causadas pelo transporte podem ocasionar danos físicos ao produto, intensificando as perdas e redução da qualidade dos produtos. Desta forma, equipamentos para mensuração de impactos no transporte são importantes ferramentas para diagnóstico do transporte e indicação de possíveis alterações e intervenções. O sistema de medição embarcado destinado à mensuração de impactos foi inicialmente desenvolvido para transporte urbano (FEEC/Unicamp), porém em parceria com a Embrapa está sendo testado para transporte de frutas e hortaliças. Este equipamento possui um hardware dotado de acelerômetro triaxial e sistema de posicionamento global (GPS). O sistema possui um algoritmo baseado na detecção de picos de aceleração que ultrapassam um limiar definido, estes eventos podem ser produzidos pela forma de dirigir do motorista e/ou por estruturas ou defeitos no pavimento que possam gerar danos nas frutas e hortaliças. Além de gerar um relatório, estes eventos são mostrados em um mapa por meio de um instrumento virtual desenvolvido na plataforma LabVIEW™. A análise das informações geradas permite identificar espacialmente a distribuição dos eventos, facilitando a tomada de ações preventivas ou corretivas para conservar a qualidade do hortifrúti até o destino final. Ao realizar experimentos com o equipamento titulado como nó sensor no transporte de alface, observou-se que dos 1294 dados reportados pelo equipamento 99,8% apresentou o rompimento do limiar do eixo Z, ou seja uma repetição de movimentos ortogonais a estrada, indicando uma variação considerável nesse eixo em relação aos outros eixos (X e Y). O equipamento identificou diferenças no caminho transportado, desta forma com potencial de aplicação para transporte de hortifrúti, sendo que outros ensaios serão realizados para aprofundar os estudos de aplicação do nó sensor.

Palavras-chave: sistema de transporte, GPS, aceleração, qualidade.

EMBEDDED SYSTEM FOR MEASURING IMPACTS ON TRANSPORTATION OF FRUITS AND VEGETABLES

Abstract: Post-harvest losses of fruits and vegetables are large in both developed countries and developing. Constant vibrations caused by transport can cause physical damage to the product and decreasing its quality. Thus, an equipment for measuring impacts on transportation is an important tool for transport diagnosis and possible indication of changes and interventions in the transport process. The embedded system for measuring impacts was initially developed for urban transport applications (FEEC / Unicamp), but in partnership with Embrapa is being tested for transport of fruit and vegetables from rural to urban areas. This equipment hardware comprises a triaxial accelerometer and a global positioning system (GPS). This system has a detection algorithm based on acceleration peaks that exceed a defined threshold. These events may be produced by vehicle operation, deck structures and pavement defects, which may cause damage to the fruits and vegetables. In addition to generating a report these events are shown on a map using a virtual instrument developed in LabVIEW™ platform. The analysis of the information generated spatially identifies the distribution of events, making it easier to take preventive or corrective actions to conserve the quality of Hortifruti to final destination. When carrying experiments with this named title sensor node in the transport of lettuce, it was observed that the data reported in 1294 points acquired by the equipment showed 99.8% of the rupture threshold of the Z axis, that is a repetition of orthogonal movements in relation to the roads, indicating considerable variation on that axis in relation to the other axes (X and Y). The equipment has identified differences along the route showing great potential for application in the transport of goods. Other more detailed evaluation, will be performed for testing the sensor node.

Keywords: transport system, GPS, acceleration, quality.

1. Introdução

A questão alimentar é um assunto bastante discutido e pesquisado no mundo todo. Órgãos internacionais como a *Food and Agricultural Organization of the United Nations* (FAO) estão constantemente monitorando a disponibilidade de alimentos, principalmente em países subdesenvolvidos ou em desenvolvimento (FRANCE PRESSE, 2008).

O Brasil é o quarto maior produtor mundial de frutas, com um total de 44 milhões de toneladas por ano. No entanto, com um mercado internacional que movimenta mais de US\$ 16 bilhões, as exportações brasileiras representam apenas US\$ 724 milhões (888 mil toneladas) (Ibraf, 2009), que é aproximadamente 2 % da sua produção total. Assim, mesmo o Brasil sendo um dos maiores produtores mundiais de frutas ele não se posiciona no *ranking* dos maiores exportadores. Como se não bastasse esse desempenho negativo nas vendas externas, o desperdício na fruticultura é um dos mais altos entre as várias atividades do país. Estimativas indicam que as perdas na cadeia de frutas e hortaliças, tanto em países desenvolvidos, como não desenvolvidos, podem chegar, em muitos casos em até 40% (GUSTAVSSON, et al., 2011). São recursos extremamente altos, considerando que as perdas não restringem-se apenas ao produto, mas também gastos com energia, mão de obra, recursos naturais, etc, os quais estão presentes em toda a cadeia produtiva, desde o plantio até chegar ao consumidor e/ou mesmo na indústria.

O transporte de hortifrúti pode causar danos e ate mesmo a perda de parte da mercadoria, fatores como temperatura, acelerações variadas, trepidações, embalagens inadequadas, podem favorecer essa perda (FAO, 1993; SARGENT et al., 1989a; SARGENT et al., 1989b).

O mapeamento e monitoramento do nível de impacto é muito importante para o desenvolvimento de metodologias e classificações de qualidade no transporte de tais produtos. O objetivo desse trabalho é de testar um dispositivo eletrônico embarcado (nó sensor), que armazena os dados de amplitude, posição geográfica e temporal dos eventos de aceleração, esses dados por sua vez são coletados através de conexão sem fio ou leitura do cartão de memória do equipamento. Ao obter os dados é possível visualiza-los em um mapa por meio de um instrumento virtual desenvolvido na plataforma LabVIEW. A análise das informações geradas permite identificar espacialmente a distribuição dos eventos, facilitando a tomada de ações preventivas ou corretivas, por parte das empresas de transporte para a melhoria da qualidade ou por exigência dos compradores (CASTELLANOS et al., 2011).

O estudo mais aprofundado desse processo na pós colheita contribuem para a diminuição da qualidade dos produtos que chegam ao consumidor final.

2. Materiais e Métodos

O equipamento utilizado foi desenvolvido pela Universidade Estadual de Campinas – Unicamp, na Faculdade de Engenharia Elétrica e de Computação, destinado à avaliação de conforto do usuário do transporte público, mas nesse projeto foi implantado no rastreamento e monitoramento de impactos no transporte de alface. Esse instrumento é capaz de reportar a amplitude, a posição geográfica e temporal dos eventos de aceleração, o Jerk (arrancada ou freada abrupta), por meio de uma conexão sem fio ou pela leitura de um cartão de memória SD, (CASTELLANOS, 2011), (CASTELLANOS, 2013).

O equipamento denominado nó sensor possui um hardware dotado de acelerômetro triaxial e sistema de posicionamento global (GPS). O sistema permite registrar a amplitude, a posição geográfica e temporal dos eventos de aceleração. Além de gerar relatório de eventos, os mesmos podem ser mostrados em um mapa por meio de um instrumento virtual desenvolvido na plataforma LabVIEW, (CASTELLANOS, 2013).

Na Figura 1 pode-se observar a relação dos eixos X,Y e Z com a carroceria do caminhão para melhor entendimento dos resultados. O nó sensor foi utilizado no transporte de alface e a análise das informações geradas permite identificar espacialmente a distribuição dos eventos. O trajeto que foi escolhido para a mensuração de impactos possui trechos de estrada de terra, rodovia e área urbana, desta forma pode-se observar se o equipamento conseguiu diferenciar essas variações de pavimentos em relação aos impactos sofridos pela alface, desde a saída da fazenda até o varejão.



Figura 1. Relação dos eixos na carroceria do caminhão. Fonte: Bascke, R.Caminhões. Disponível em:<<http://desenhosdebuzu.blogspot.com.br/2009/04/caminhoes.html>>

Os dados reportados pelo equipamento são: identificação do caminhão (ID), número do evento, hora, tipo, amplitude, latitude, longitude. O ID é apenas uma especificação do próprio usuário para identificar em qual veículo foi utilizado o equipamento. O número do evento é sequencial, e refere-se a ordem da ocorrência dos eventos. À hora refere-se ao momento em que o evento ocorreu. O tipo varia de acordo com a causa (Tabela 1), ou seja,

eventos do tipo 1 significam que o valor da aceleração em X foi maior que o valor estipulado para o seu limiar. Os eventos do tipo 2 significam que o valor da aceleração em Y foi maior que o valor estipulado para o seu limiar. Os eventos do tipo 3 significam que o valor da aceleração em Y foi maior que o valor estipulado para o seu limiar. Os eventos do tipo 4 significam que os valores das acelerações em X e Y foram maiores que os valores estipulados para os seus limiares. Os eventos do tipo 5 significam que os valores das acelerações em X e Z foram maiores que os valores estipulados para os seus limiares. Os eventos do tipo 6 significam que os valores das acelerações em Y e Z foram maiores que os valores estipulados para os seus limiares. Os eventos do tipo 7 significam que os valores das acelerações em X, Y e Z foram maiores que os valores estipulados para os seus limiares. Os eventos do tipo 8 significam o valor da temperatura foi maior que o valor estipulado para seu limiar, mas no caso do teste realizado a temperatura não estava ativa no equipamento. Os eventos do tipo 9 significam o valor de JERK foi maior que o valor estipulado para o seu limiar, onde JERK segundo Castellanos, 2011, é a terceira derivada da posição ou a taxa de mudança da aceleração no tempo, também é conhecido como Tranco no Brasil e Jolt no Reino Unido. Na norma internacional ISO 2041 (1990), Vibration and shock - Vocabulary, o Jerk é definido como “O vetor resultante da derivada da aceleração no tempo”(Castellanos, 2011).

Tabela 1. Tipo de evento.

Tipo de evento	Causa
1	Máxima aceleração X é maior que o limiar X
2	Máxima aceleração Y é maior que o limiar Y
3	Máxima aceleração Z é maior que o limiar Z
4	Máxima aceleração X, Y é maior que o limiar X, Y
5	Máxima aceleração X, Z é maior que o limiar X, Z
6	Máxima aceleração Y, Z é maior que o limiar Y, Z
7	Máxima aceleração X, Y, Z é maior que o limiar X, Y, Z
8	Máxima temperatura é maior que o limiar de temperatura
9	Máximo Jerk maior do que o limiar do Jerk ou índice de conforto calculado
0	Não evento

O equipamento foi colocado junto com as alfaces nas caixas de transporte como pode ser observado na Figura 2.



Figura 2. Nó sensor na caixa com alfaces para o transporte.

3. Resultados e Discussão

Ao final do experimento pode-se observar que dos 1294 dados reportados pelo equipamento 99,8% apresentou o rompimento do limiar do eixo Z. A Figura 3 mostra os dados obtidos no ensaio com alface. Pode-se notar um grande número de pontos vermelhos que indicam um alto valor de aceleração no trecho amostrado, indicando maior possibilidade de ocorrência de danos físicos.

Ao analisar os dados coletados pelo nó sensor pode-se observar uma grande quantidade de repetições do evento do tipo 3 seguido pelo evento do tipo 6, como já descrito o evento do tipo 3 significa que o valor da aceleração em Y foi maior que o valor estipulado para o seu limiar. O limiar utilizado em cada eixo foi de 0,69g, já o evento do tipo 6 significa que os valores das acelerações em Y e Z foram maiores que os valores estipulados para os seus limiares. Pode-se dizer então que as alfaces sofrem uma grande quantidade de impactos relacionada a uma aceleração perpendicular ao chão, ou seja, elas “pulam” durante seu traslado o que pode causar danos ao vegetal.

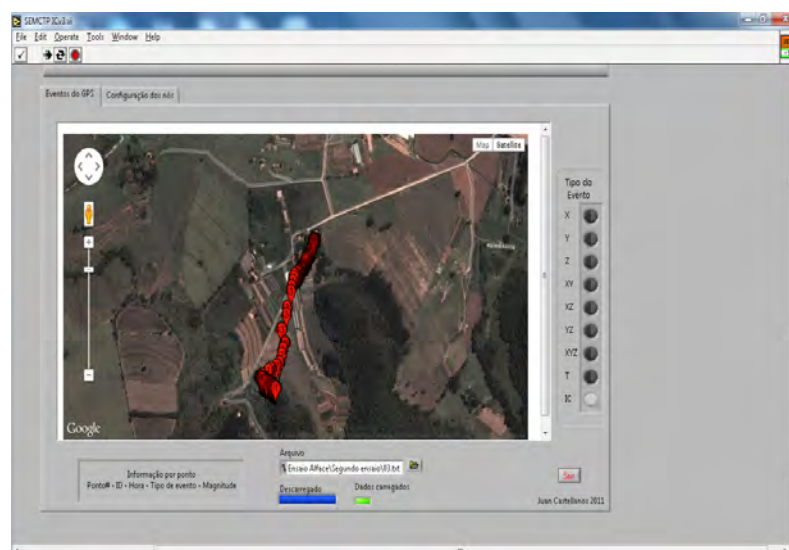


Figura 4. Mapa dos eventos.

4. Conclusões

O equipamento identificou diferenças no caminho transportado, indicando um potencial interessante de aplicação para avaliação do transporte de hortifrúttis.

Conclui-se também que é preciso atentar-se para o modo em que é conduzido o veículo com as frutas e hortaliças, pois esse fator pode interferir de forma significativa as amplitudes de impactos sofridos pelos hortifrúttis.

Referências

- CASTELLANOS, J. C.; FRUETT, F. Embedded System to Evaluate the Passenger Comfort in Public Transportation Based on Dynamical Vehicle Behavior with User-s Feedback. Measurement (London. Print), v. 1, p. S0263-2241(13)0, 2013.
- CASTELLANOS, J. C.; SUSIN, A. A.; FRUETT, F. "Embedded sensor system and techniques to evaluate the comfort in public transportation," Intelligent Transportation Systems (ITSC), 2011 14th International IEEE Conference on ,pp.1858-1863, 5-7 Oct. 2011.
- FAO. Prevención de pérdidas de alimentos postcosecha: frutas, hortalizas y tubérculos. Roma: FAO: 1993. 183 p. (Manual de Capacitación, 14).
- FRANCE PRESSE. FAO pede à América Latina que não desperdice comida. Jornal Folha de São Paulo, 01 de ago. 2008. Disponível em: <<http://www1.folha.uol.com.br/folha/dinheiro/ult91u428714.shtml>>.
- GUSTAVSSON, J., CEDERBERG, C., SONESSON, U., VAN OTTERDIJK, R. & MEYBECK, A. Global Food Losses and Food Waste Section (Study conducted for the International Congress "SaveFood!" at Interpack 2011, Düsseldorf, Germany) (FAO, Rural Infrastructure and Agro-Industries Division, 2011), 29 p. 2011.
- IBRAF - Instituto Brasileiro de Frutas. Página na internet, Jun. 2009. Disponível em: <<http://www.ibraf.org.br/estatisticas/Exporta%C3%A7%C3%A3o/ComparativoExportacoesBrasileiras2008-2007.pdf>>.
- RODRIGUEZ, Juan Camilo Castellanos. Sistema embarcado para monitoramento do conforto em transporte público. 2011.
- SARGENT, S.A. et al. Assessment of mechanical damage in tomato packing lines. Transactions of the ASAE, v.30, n.1, p.630-634, 1989a.
- SARGENT, S.A.; BRECHT, J.K.; ZOELLNER, J.J.; CHAU, K.V.; RISSE, L.A. Reducing mechanical damage to tomato during handling and shipment. Transactions of the ASAE, v.30, n.2, p.714-719, 1989b.



ESPECTROSCOPIA DE EMISSÃO ÓPTICA COM PLASMA INDUZIDO POR LASER: UM NOVO E VERSÁTIL CAMINHO PARA ANÁLISE E MONITORAMENTO DE SOLOS, PLANTAS E ADUBOS

G.S. Senesi¹, G. Nicolodelli², C.H. dos Santos², C. Montes³, P.R. Villas-Boas², D.M.B.P. Milori²

- (1) Institute of Inorganic Methodologies and Plasmas, IMIP/CNR, Via Amendola 122/D, 70126 Bari, Italia, giorgio.senesi@ba.imip.cnr.it
(2) Embrapa Instrumentação, Rua XV de Novembro, 13560-970, São Carlos, SP, gunicolodelli@hotmail.com, cleberhilario@gmail.com, paulino.villas-boas@embrapa.br, debora.milori@embrapa.br
(3) Centro de Energia Nuclear na Agricultura, CENA/USP, Avenida Centenário, 303, 13400-970 Piracicaba, SP, crmlauar@usp.br

Resumo: Ao longo das últimas duas décadas uma intensa atividade foi realizada no estudo e desenvolvimento da técnica analítica de espectroscopia de emissão óptica com plasma induzido por laser, do inglês, (LIBS) em diversas áreas de pesquisa acadêmica e aplicada, incluindo a agricultura. LIBS é uma técnica rápida e confiável adequada para a análise simultânea qualitativa e quantitativa de elementos em amostras de diferentes naturezas e origens. Este trabalho revisa e discute alguns artigos sobre aplicações de LIBS e sua viabilidade para o estudo na agricultura, com foco em solos, plantas e adubos. Os resultados obtidos na detecção e quantificação dos elementos, identificação e discriminação são brevemente revisados e discutidos. Em particular, gostaríamos de chamar a atenção sobre como LIBS poderia ser adotado no meio-ambiente brasileiro, com resultados promissores. Por exemplo, novos métodos que permitem medições de C orgânico *in situ* são cruciais para solos da Amazônia e um encorajador método para quantificar C em solos brasileiros será apresentado baseado em linhas de emissão atômica obtidos por um sistema LIBS de bancada. Além disso, medições de campo também são possíveis utilizando um aparelho portátil compacto LIBS e realmente útil em ambiente hostil, por exemplo, a região da Amazônia.

Palavras-chave: Espectroscopia, Análise elementar, Solos, Plantas, Carbono Total.

LASER-INDUCED BREAKDOWN SPECTROSCOPY (LIBS): A NEW VERSATILE WAY TO ANALYZE AND MONITOR SOILS, PLANTS AND COMPOSTS

Abstract: Over the past two decades an intense activity has been conducted in the study and development of the analytical technique of laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) in several fields of academic and applicative research, including agriculture. LIBS is a fast and reliable technique suitable for the simultaneous qualitative and quantitative analysis of major and trace elements in samples of various nature and origin. This review reports and discusses some works on LIBS applications and his feasibility to agriculture studies with focus on soils, plants and composts. Results obtained on element detection and quantification, identification and discrimination are reviewed and briefly discussed. In particular, we would focus the attention on how LIBS could be adopted in the Brazilian environment with promising results. For example, new methods that allow soil C measurements *in-situ* are crucial for Amazonian soils and an encouraging resolution method to quantify C in Brazilian soils will be provided by means of atomic emission lines obtained by a portable LIBS system. Furthermore, field measurements are also possible by using compact portable LIBS apparatus really helpful in hostile environment, e.g., Amazonia region.

Keywords: LIBS, elemental analysis, soil, plant, Total Carbon.

1. Introduction

Soil testing and plant analyses have been proven to be invaluable tools in the diagnosys of nutritional deficiencies and problems related to plant growth. Each advance in the basic understanding of plant physiology and soil chemistry, and each advance in instrumentation leads to improvements in methodology and interpretation (GARDNER, 1990). Soil analysis has always been used to distinguish different functions and land-use activity over a site, and to aid the identification and interpretation of settlement features. Considering the diversity of soil types and properties, quality, usability, unrestrained human intervention and pollution, the scientific study of the elemental and chemical composition, quality and usability of soils is very important. Further, in the last decades, the use of metal accumulator plants, in combination with compost, has become a cheap and sustainable alternative technique to lower soil contamination by toxic heavy metals. The elemental concentrations of soils and plants are typically obtained following digestion by strong mineral acids, typically nitric, or *aqua regia* (nitric and hydrochloric) acids.

The elemental concentrations in the digested solutions obtained are then analyzed using Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectroscopy (ICP-OES) or Inductively Coupled Plasma Mass Spectroscopy (ICP-MS). These techniques usually provide good Limits of Detection (LOD) but are time-consuming, need consistent sample manipulation prior to analysis, and require specific soil sampling procedures and accurate specimen selection. Alternatively, and especially for the detection of contaminants in soils, the use of a real-time, *in-situ* analytical technique such as laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) would allow the assessment of the degree and kind of soil contamination, followed by immediate application of tailored remediation strategies, in order to avoid irreversible damages to environment, human and animal health.

LIBS is an adaptable and total multi-elemental analytical spectroscopic technique based on atomic emission spectroscopy. LIBS is largely free of sample preparation, which is a great benefit especially in conditions where sample preparation is very difficult or impossible to perform with regard to needed results, and requires a small sample amount.

The simplicity of LIBS apparatus represents a great advantage in comparison to other analytical methods. LIBS is especially sensitive to light elements such as B, C, H, Li, N, and O, which are difficult to determine by many other analytical techniques. Due to its inherent advantages, LIBS developed very fast since its introduction in '60s, and during the last decade has undoubtedly achieved tremendous popularity in several fields of applications including environmental analyses, cultural heritage, combustion, forensics, and food, pharmaceutical, biomedical, nuclear and industrial analyses (HAHN and OMENETTO, 2012). However, LIBS has also a number of drawbacks, e.g. the quality, accuracy and precision provided where a quantitative analysis is needed. In some cases the technique may not meet the analytical requirements requested because quantitative LIBS is subject to a number of operating parameters that may or may not be controllable. For example, the so-called "matrix effect" and "self-absorption phenomena" are great challenges in the LIBS experiment. Although sampling by laser ablation involves highly complex and not entirely understood physical and chemical phenomena, LIBS has been successfully implemented for both elemental detection and quantitative chemical analysis.

Since the late '90s many papers appeared in the LIBS literature on the laboratory analysis of soils (CIUC-CI et al., 1996; DA SILVA et al., 2008;) and, successively, plants (SANTOS et al., 2012). Research in this domain is still very active and is mainly aimed at refining the technique and evaluating its capabilities in comparison with other well established techniques. The purpose of this article is to present a review focusing on some recent achievements obtained by the authors and other researchers in the field of elemental analysis of soils, plants and composts. The potential of LIBS will be illustrated, and its capabilities at the present state of development will be highlighted.

2. Material and Methods

Two different instruments have been used in the experiments. A traditional laboratory bench-top LIBS apparatus was employed by Senesi et al. (2009; 2014), which consisted of a ns-pulsed laser, Nd:YAG, with a repetition rate of 10 Hz and a laser pulse duration of 6 ns. The laser was focused on a rotating target by using a 10 cm focal quartz lens for $\lambda = 532$ nm and a 30 cm focal quartz lens for $\lambda = 355$ nm. A 7.5 cm focal quartz biconvex lens was used to collect the plasma emission and to obtain the 1:1 image that was focused directly towards the spectroscopic system with a monochromator coupled with an intensified charge coupled device (ICCD) and a pulse generator that controlled the triggering scheme for the emission spectra acquisition. Six soil samples were analyzed by Senesi et al. (2009): a silty loam soil collected in the Murgia hills, in the province of Bari, Italy, with a typical natural concentration of heavy metals (S_0); two polluted loam soils from the same area (S_1 and S_2); two polluted soils from other two different sites, i.e. a clay loam soil from Milano, Lombardia, Northern Italy and a sandy clay loam soil from Fano, Marche, Central Italy (S_3 and S_4).

A depurated sewage sludge (SS) of known Cr concentration was also studied to evaluate the possible matrix effects. Further, two commercial composts of different origin and nature and four plant species typically used for soil remediation processes (i.e. A. halimus, B. alba, B. napus, and E. vesicaria) were studied by Senesi et al. (2014). In the Nicolodelli et al. (2014) paper, soil samples were collected from two Brazilian forests, a spodosol and an oxisol. The spodosol samples were collected from the dense Amazonian rainforest close to the city of São Gabriel da Cachoeira, Amazon State. Red oxisol samples were collected from a remnant of the Atlantic Forest close to the city of São Carlos, São Paulo State. These authors performed the LIBS measurements by using a portable LIBS2500 spectrometer equipped with a Q-switched 1064 nm Nd:YAG laser operating at a 75 mJ maximum power energy and a 10 Hz frame rate. The laser beam was focused over the sample inside an ablation chamber. Plasma emission was collected by an optical fiber bundle connected to seven spectrometers, each one providing a 2048 element linear silicon CCD array. The distance from the sample to the collecting optical fiber bundle was approximately 7 mm. The spectra were acquired from 189 to 966 nm with an approximate optical resolution of 0.1 nm. N. 60 measurements were performed on each soil sample, each one corresponding to two accumulated shots.

3. Results and Discussion

Senesi et al. (2009) and Dell'Aglio et al. (2011) measured the contents of Cr, Cu, Pb, V, Zn, in a number of soil and sludge samples, finely grained and pressed in pellets, and LIBS performance was compared to that of ICP-OES. Calibration lines were drawn on the basis of ICP-OES measurements. For these lines the emission intensity of analytes was normalized to that of the spectral background, because no suitable internal standard was found for the analyzed set of samples. The good linearity of calibration lines was a clear confirmation of the fe-

asibility of the adopted LIBS method, and showed that limited matrix effect occurred. In order to compare LIBS performance with that of ICP-OES, the following procedure was followed for each element: one sample, chosen from the central part of the concentration range covered, was excluded from the calibration curve of the considered element and treated as an unknown sample; then a new calibration line was drawn without the excluded sample, and the concentration was determined. The results of such comparisons are reported in Table 1 and show a good agreement between the two techniques.

Table 1. Comparison between concentrations of heavy metals in soil samples (S_1 and S_2 : two polluted loam soils from undefined area; S_3 and S_4 : respectively, a clay loam soil from Milano, Lombardia, Northern Italy and a sandy clay loam soil from Fano, Marche, Central Italy) determined by ICP-OES and by LIBS.

Element	Unknown sample	ICP-OES (mg kg ⁻¹)	LIBS (mg kg ⁻¹)
Cr	S3	550 ± 82	698 ± 144
Cu	S4	100 ± 15	88 ± 21
Zn	S2	897 ± 135	846 ± 37
Pb	S1	180 ± 27	168 ± 18
V	S1	84 ± 12	80 ± 7

In analogy to other enrichment factors used in the agrochemical literature, an anthropogenic index (A.I.) was introduced to rapidly evaluate the degree of heavy metal pollution of soils. Recently, Senesi et al. (2014) have determined the concentrations of selected elements, including Al, Ca, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na, Pb, Sr, and Zn, in two composts of different origin and nature and four accumulator plant species, commonly used in combination for soil remediation processes. The plant samples were analyzed either as bulk plant material or as specific organs (i.e. shoots and roots). The concentrations measured by LIBS were assessed by complementary ICP-OES. The significant correlation found between the data obtained by the two techniques ($R=0.732-0.999$) supports the feasibility of LIBS for fast screening of major, trace and toxic elements in plant and compost samples. Although the accuracy for the LIBS-detected elements is sometimes lower than that obtained by ICP-OES, data reported in Senesi et al. (2014) clearly indicate the appropriateness of LIBS for metal monitoring in plants and composts. Further, thanks to the acceptable LOD values obtained, it was possible to follow the migration of these elements from the soil to the different plant organs.

The feasibility of LIBS to measure the concentration of C in forest spodosols and oxisols has been investigated by Nicolodelli et al. (2014), using well-established elemental analysis methods as reference. Carbon has a few emission lines the main at 193.03 and 247.86 nm, which show strong interference by Fe, Si, and other lines (Figure 1). In particular, Al lines interfere with the C line at 193.03 nm. However, a method was developed in this study which was able to correct the Al interference on the C I (193.03 nm) LIBS emission line, and a strong correlation ($R > 0.91$) was found between the C content measured by LIBS and elemental analysis in a set of forest soils. In conclusion, the results of Nicolodelli et al. (2014) confirm the promising potential of LIBS for *in-situ* quantitative analysis of C using a portable, low-resolution apparatus. Further, the model developed has the potential to correct other interfering emission lines.

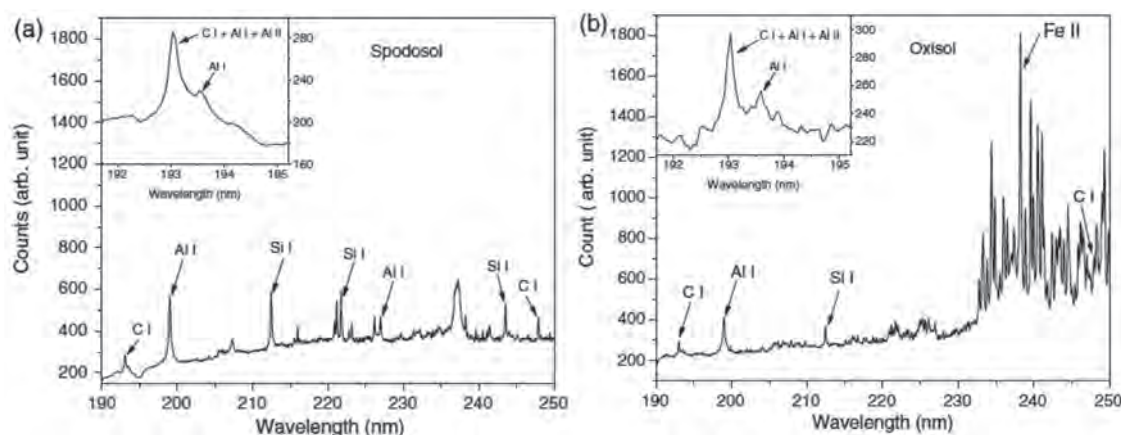


Figure 1. LIBS spectra of (a) spodosol and (b) oxisol samples. Copyright 2014, with permission from OSA.

4. Conclusion

The LIBS technique applied to agriculture studies has been demonstrated to yield an acceptable elemental profiling and identification of eco-toxic elements in soil, and as a new way to analyze plant ecology and provide real-time measurement of plant nutrition status useful for precision application of fertilizer. If the developments of LIBS will be confirmed to be successful, the resulting technology will generate a relevant step change in the prac-

tice of precision agriculture with potential returns to Brazilian manufacturers of precision agriculture equipments and will offer abundant opportunities to landscape manufacturing.

Acknowledgment

The authors thank CNPq, EMBRAPA and CNR (Italy), for their financial support to these studies.

Reference

- CIUCCI, A.; PALLESCHI, V.; RASTRELLI, S.; BARBINI, R.; COLAO, F.; FANTONI, R.; PALUCCI, A.; RIBREZZO, S.; VAN DER STEEN, H. J. L. Trace pollutants in soil by a time-resolved laser induced breakdown spectroscopy technique. *Appl. Phys. B* 63, 1996, p. 185–190.
- DA SILVA, R. M.; MILORI, D. M. B. P.; FERREIRA, E. C.; FERREIRA, E. J.; KRUG, F. J.; MARTIN-NETO, L. Total carbon measurement in whole tropical soil sample, *Spectrochim. Acta, Part B* 63, 2008, p. 1221–1224.
- DELL'AGLIO, M.; GAUDIUSO, R.; SENESI, G. S.; DE GIACOMO, A.; ZACCONE, C.; MIANO T. M.; DE PASCALE, O. Monitoring of Cr, Cu, Pb, V and Zn in polluted soils by laser induced breakdown spectroscopy (LIBS), *J. Environ. Monit.* 13, 2011, p. 1422–1426.
- GARDNER, W. R. in: *Soil testing and plant analysis*, Third Edition, Ed.: Westerman R. L. Soil Science Society of America, Inc., USA, 1990, p. 17.
- HAHN, D. W.; OMENETTO, N. Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS), Part II: Review of instrumental and methodological approaches to material analysis and applications to different fields. *Appl. Spectrosc.* 66, 2012, p. 347–419.
- NICOLODELLI, G.; MARANGONI, B. S.; CABRAL, J. S.; VILLAS-BOAS, P. R.; SENESI, G. S.; DOS SANTOS, C. H.; ROMANO, R. A.; SEGNINI, A.; LUCAS, Y.; MONTES, C. R.; MILORI D. M. B. P. Quantification of total carbon in soil using laser-induced breakdown spectroscopy: a method to correct interference lines. *Appl. Opt.* 53, 2014, p. 2170–2176.
- SENESE, G. S.; DELL'AGLIO, M.; GAUDIUSO, R.; DE GIACOMO, A.; ZACCONE, C.; DE PASCALE O.; MIANO, T. M.; CAPITELLI, M. Heavy metal concentrations in soils as determined by Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS), with special emphasis on chromium, *Environ. Res.* 109, 2009, p. 413–420.
- SENESE, G. S.; DELL'AGLIO, M.; DE GIACOMO A.; DE PASCALE O.; AL CHAMI, Z.; MIANO, T. M.; ZACCONE C. Elemental composition analysis of plants and composts used for soil remediation by laser-induced breakdown spectroscopy. *Clean – Soil, Air, Water*, 42, 2014, p. 791–798.
- SANTOS, JR., D.; NUNES, L. C.; CARVALHO, G. G. A.; DA SILVA, G. A.; SOUZA, P. F.; LEME, F. O.; DOS SANTOS, L. G. C.; KRUG, F. J. Laser-induced breakdown spectroscopy for analysis of plant materials: A review, *Spectrochim. Acta, Part B* 71–72, 2012, p. 3–13.



SENSOR DE ÁGUA NO SOLO POR RELEXÃO DE LUZ EM PARTÍCULAS DE VIDRO COM GRANULOMETRIA CONTROLADA

C.M.P. Vaz¹, A.G. Calbo¹, L.F. Porto²

(1) Embrapa Instrumentação, Rua Quinze de Novembro, 1452, 13560-970, São Carlos, SP,
carlos.vaz@embrapa.br, adonai.calbo@embrapa.br

(2) TECNICER Tecnologia Cerâmica, Rua Salomão Assef, 51, 13570-382, São Carlos, SP,
contatotecnicer@gmail.com

Resumo: Sensores para a medida da água nos solos e substratos são importantes ferramentas para a aplicação da água na medida certa em sistemas de irrigação. Entretanto, apesar do grande número de sensores disponíveis no mercado, existem ainda muitas lacunas e dificuldades técnicas, o que faz com que essas tecnologias não sejam ainda amplamente utilizadas no Brasil. Neste trabalho, foram desenvolvidos e avaliados protótipos de sensores da umidade do solo baseados na reflexão da luz na superfície de partículas de vidro com granulometria controlada em frações granulométricas de 20 a 250 μm . Os resultados mostraram respostas muito diferenciadas das frações mais grosseiras, entre 100 e 250 μm , daquelas mais finas, entre 20 e 100 μm , mas com excelentes sensibilidades para faixas específicas de tensão da água ou umidade do solo, indicando grande potencial de inovação dessa nova classe de sensores de umidade do solo.

Palavras-chave: sensor de água no solo, reflexão de luz, partículas de vidro, sensor IG, irrigação.

SOIL WATER SENSOR BY LIGHT REFLEXION ON GLASS BEADS OF CONTROLLED SIZE

Abstract: Sensors for measuring water in soils and pot substrates are important tools for water application at the correct amount in irrigation systems. However, although a great number of sensors are available commercially worldwide there are still many technical difficulties for a large adoption of these technologies in Brazil. In this work, sensor prototypes were developed based on the light reflection on glass particle surfaces of controlled sizes, in granulometric fractions varying from 20 to 250 μm . Results showed a very different pattern response for the coarser fraction, from 100 to 250 μm , when compared to the finer fraction, from 20 a 100 μm , indicating a great potential of this new class of soil water sensors to generate innovations.

Keywords: soil water sensor, light reflection, glass beads, IG sensor, irrigation.

1. Introdução

A água é um bem precioso do planeta e a sua utilização tem sido cada vez mais controlada e disputada pelos diversos segmentos da sociedade. A agricultura, por meio da irrigação utiliza grandes volumes de água, sendo, portanto, imperativo o seu uso racional para que não haja desperdícios. Nesse sentido a utilização de sensores para o monitoramento da água no solo tem papel importante no manejo da irrigação, auxiliando na indicação do melhor momento de irrigar.

De um modo geral, os sensores de umidade do solo não são ainda empregados de forma generalizada para o manejo da irrigação. Entre os sensores de umidade de solo mais conhecidos estão a sonda de nêutrons, o bloco de gesso, os tensiômetros de cápsula porosa, a reflectometria no domínio do tempo (TDR) e sensores capacitivos baseados em propriedades dielétricas. Alguns sensores como os capacitivos e TDR determinam o conteúdo volumétrico da água no solo (θ , m^3m^{-3}), enquanto que outros como os tensiômetros determinam o potencial da água no solo (ψ , kPa). Apesar de diferentes, esses dois parâmetros são importantes e se interrelacionam por meio da chamada curva característica da retenção da água no solo. Enquanto ψ indica o estado energético da água no solo e pode, portanto, auxiliar para indicar o momento de se irrigar, θ fornece também informações sobre o volume de água a ser aplicado na irrigação.

Apesar da diversidade de sensores de água no solo disponíveis no comércio, há ainda grande interesse no desenvolvimento de novos dispositivos, pois existem diversas limitações práticas como a dependência da salinidade (blocos de gesso, sensores capacitivos), pequena faixa de operação e dificuldades de manutenção (tensiômetro), complexidade de uso e alto custo (TDR) e utilização de radiação ionizante (sonda de nêutrons), dentre outras. Visando sanar algumas dessas dificuldades a Embrapa tem desenvolvido sensores de umidade do solo como o Irrigas (Calbo e Silva, 2006), sensores de diedro e sensores de núcleo não sinterizado (Calbo, 2013). Esse último,

denominado de sensor IG é constituído de um material particulado com granulometria conhecida que retém e libera água quando o solo molha ou seca. Durante a secagem o meio permeia ar, possibilitando o uso de sistemas pneumáticos para a determinação da tensão da água no solo. O sensor IG é de fácil construção e possui excelente reprodutibilidade com o uso de materiais particulados padronizados. Uma das possibilidades previstas na patente do sensor (Calbo, 2013) é a utilização de sistemas ópticos com a medida da luz refletida na superfície do meio poroso durante o processo de secagem e molhamento.

Assim, o objetivo deste trabalho foi desenvolver e testar sensores de núcleo não sinterizado (sensores IG), de baixo custo, utilizando fontes de luz de LEDs e fototransistores encontrados no mercado nacional e avaliar o seu potencial para o desenvolvimento de futuros produtos de interesse comercial com diversas faixas de medidas e diferentes aplicações.

2. Material e Métodos

O sensor IG é composto de uma cápsula porosa que realiza o contato hidráulico com o solo ou substrato e um núcleo de partículas com granulometria conhecida. Esferas de vidro são materiais muito interessantes para uso no sensor IG, pois são de composição e geometrias definidas, podem ser encontradas comercialmente com diversas faixas de granulometrias e são de baixo custo. Além disso possibilitam a construção de sensores com meios altamente reprodutíveis. Com o solo saturado as esferas de vidro mantêm-se também saturadas e não há permeação de ar no interior do sensor. Com a secagem do solo, o mesmo ocorre no interior do sensor IG, havendo a permeação do ar no seu interior e, dessa forma, possibilita o uso de sistemas pneumáticos para a determinação do nível de umidade, bem como acionamento de dispositivos de irrigação acoplados ao sensor.

Alterações nas propriedades ópticas na superfície das esferas de vidro em função da umidade no interior do sensor IG podem ser também utilizadas como princípio de transdução para a indicação da umidade. Dessa forma, foram construídos sensores IG com operação no modo de transdução óptica, utilizando LEDs de diversas cores (vermelho, branco, azul e verde) e um fototransistor (PT204-6C) para a detecção da luz refletida nas esferas de vidro. Os testes iniciais realizados mostraram um melhor desempenho do LED de luz branca (LL-504WC2E-W2), o qual foi selecionado para as avaliações em laboratório.

A montagem experimental utilizada é apresentada na Figura 1, consistindo de uma câmara de sucção, sugador de fluidos e manômetro para o ajuste da tensão da água no interior do sensor. Um voltímetro é utilizado para registrar a variação da voltagem no fototransistor em função da luz branca do LED refletida pela superfície das partículas das esferas de vidro, sendo que quanto menor o valor da voltagem maior a quantidade de luz que alcança o fototransistor. Observa-se no alto um detalhe do topo da capsula porosa com as esferas de vidro e a parte inferior da tampa de PVC com o LED e o fototransistor.



Figura 1. Montagem experimental para teste do sensor IG com transdução óptica no modo de reflexão da luz pela superfície das partículas de esfera de vidro.

Utilizou-se nesse trabalho esferas de vidro com granulometria entre 20 e 250 μm e os testes foram realizados com a amostra inteira ($< 250 \mu\text{m}$) e também com as seguintes frações: $< 50 \mu\text{m}$, 50-100 μm , 100-150 μm , 150-200 μm e 200-250 μm , com o objetivo de se verificar a influência do tamanho das partículas na curva de resposta do sensor de luz em função da tensão ou umidade da água. Inicialmente as amostras foram saturadas em uma bandeja com água e posteriormente colocadas sobre a superfície da câmara de sucção para a aplicação de tensões crescentes, entre 1 e 76 kPa (limites obtidos com a montagem experimental). Para cada uma das tensões, a voltagem do sensor de luz foi registrada em função do tempo até que se atingisse o equilíbrio da resposta do sensor que, em princípio, é devido ao equilíbrio do movimento da água no interior do sensor IG.

3. Resultados e Discussão

Os resultados dos testes realizados são apresentados na Figura 2 e 3 para as diversas frações de esferas de vidro avaliadas. Observa-se, de um modo geral, um aumento nos valores da voltagem com o aumento da tensão da água (diminuição da umidade) para as frações mais grosseiras (200-250 μm , 150-200 μm e 100-150 μm) e também para a amostra inteira (< 250 μm), conforme verificado na Figura 2. Dessa forma, há uma diminuição da luz refletida com a secagem do meio. Isso ocorre até uma tensão máxima de cerca de 20 kPa, onde a partir desse valor há pouca mudança no padrão de reflexão. Apenas no caso da fração inteira (< 250 μm) ocorreu uma pequena diminuição da voltagem indicando um aumento da luz refletida para tensões superiores a 30 kPa, o que provavelmente se deve à presença de material mais fino na amostra inteira. Esses resultados indicam uma alta sensibilidade do sensor para a medida da tensão da água no solo, para uma faixa de até cerca de 10 kPa, utilizando frações granulométricas de esferas de vidro entre 150 e 250 μm e até 20 kPa com a fração inteira (< 250 μm).

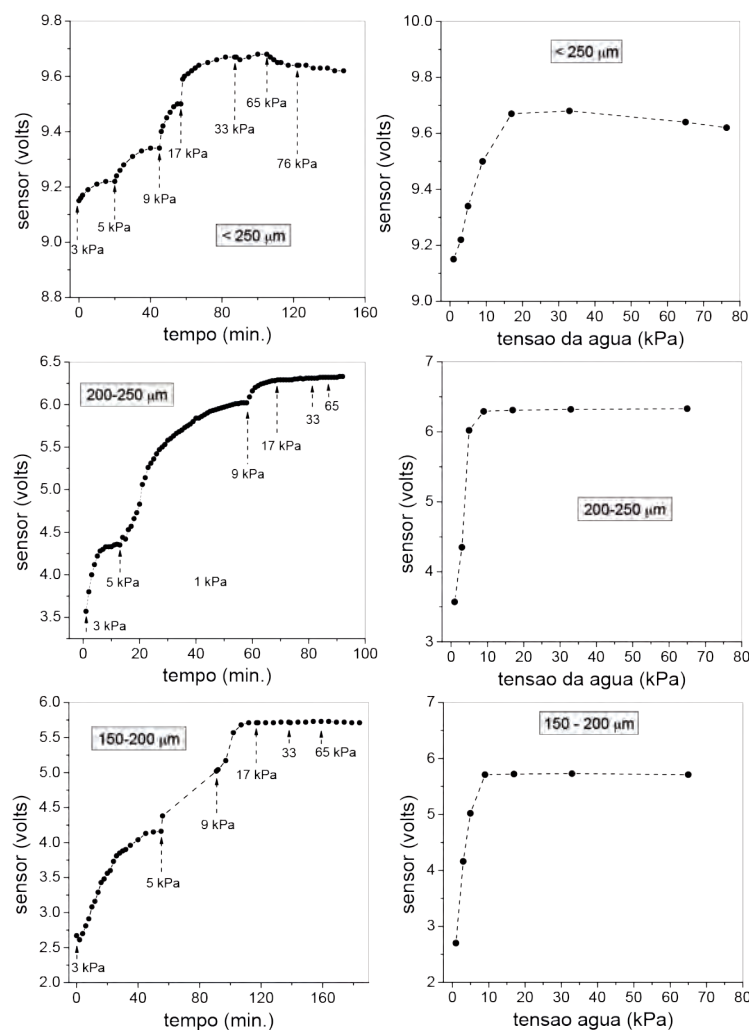


Figura 2. Voltagem medida no fototransistor em função da tensão da água para as amostras de esferas de vidro nas frações < 250 μm , 200-250 μm e 150-200 μm .

No caso das frações mais finas, abaixo de 100 μm (50-100 μm e < 50 μm), há um efeito contrário do observado para as frações mais grosseiras, com o aumento da luz refletida (diminuição da voltagem) na superfície das esferas de vidro com a secagem do material que equivale às tensões de água maiores (Figura 3). Na fração 50-100 μm a maior sensibilidade se deu entre 5 e 15 kPa e na fração < 50 μm entre 10 e 76 kPa. Para a fração 100-150 μm o comportamento foi similar ao das frações mais grosseiras, mas com baixa sensibilidade para tensões entre 1 e 5 kPa.

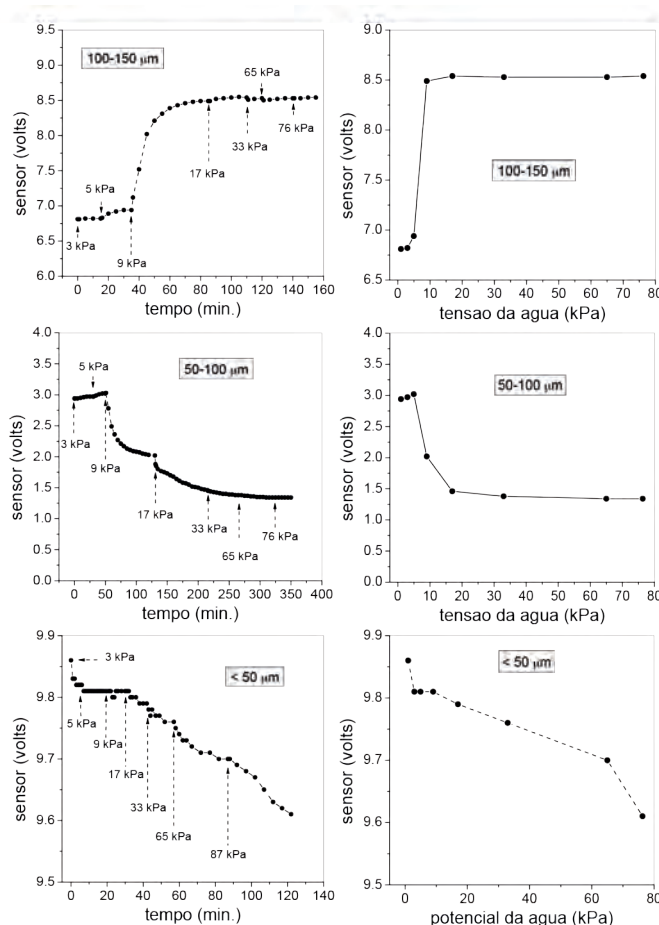


Figura 3. Voltagem medida no fototransistor em função da tensão da água para as amostras de esferas de vidro nas frações 100-150 µm, 50-100 µm e < 50 µm.

4. Conclusões

Percebe-se, pelos resultados obtidos, grande potencial de uso da transdução óptica no sensor IG utilizando LEDs e fototransistores de baixo custo. A resposta do sistema óptico indica grande influência da granulometria das esferas de vidro na resposta e sensibilidade do sensor à variação da umidade ou tensão da água. Como próximas etapas pretende-se: i) testar esferas de vidro com granulometrias mais finas em sistemas que utilizam pressão positiva, permitindo avaliações para potencial da água entre -100 a -500 kPa; ii) realizar avaliações mais detalhadas nas partículas com granulometrias mais grosseiras, para a confecção de sensores de grande sensibilidade para faixas entre 0 e 20 kPa e 20-100 kPa; iii) avaliação da reprodutibilidade dos sensores; e iv) avaliação do desempenho em medidas com solos e em campo.

Agradecimentos

Ao CNPq (304951/2013-7, 375121/2014-5) e Embrapa pelo apoio financeiro. Ao técnico José Ferrazini Júnior pela montagem dos sensores com LEDs.

Referências

- CALBO A.G.; SILVA, W.L.C. Gaseous irrigation control system: description and physical tests for performance assessment. *Bragantia*, v. 65, p.501-510, 2006.
- CALBO, A.G.; VAZ, C.M.P.; PORTO, L.F.; MAROUELLI, W.A. Sensor de tensão de água, sistema para caracterização e medições contínuas de água no solo, sistema de indicação de tensão crítica no solo e haste de irrigação. Patente BR 0097721, 2013.



ATMOGOTEJAMENTO COM SENSORES IG: IRRIGAÇÃO LOCALIZADA

A.G. Calbo¹, C.M.P. Vaz¹

(1) Embrapa Instrumentação, Rua Quinze de Novembro 1452, 1356-970, São Carlos, SP,
adonai.calbo@embrapa.br, carlos.vaz@embrapa.br

Resumo: Um gotejador ideal deve aplicar uma vazão de água uniforme e reduzida, não ser susceptível ao entupimento, mesmo sem o uso de sistemas de filtragem sofisticados, ter pequenas dimensões, ser de fácil transporte e montagem, e poder ser controlado por sensores de água no solo ou na planta. Para obter-se emissores com vazão reduzida e com possibilidade do controle por sensores de água, estudou-se o sistema de atmogotejamento, associado a sensores IG de controle da tensão de água no solo. Os sensores IG são elementos porosos, cujo núcleo contém partículas de dimensões especificadas, que habilitam ou bloqueiam a passagem de ar, de acordo com a tensão da água no solo. A adaptação proposta pode também ser elaborada na forma de haste irrigante, cuja altura pode ser 50% menor, sem causar perda de desempenho, em relação ao sistema convencional. Esse resultado é obtido graças ao uso de entrada de água através de um filtro de areia, que dirige o fluxo de ar utilizado para ajustar a vazão da água por um duto de gotejamento com diâmetro interno de 2 a 5 mm. Para vazões $< 500 \text{ mL h}^{-1}$, o atmogotejamento é linearmente controlado pelo fluxo de ar, de acordo com uma taxa de $\sim 0,4 \text{ L}$ de água carregada no gotejamento por litro de ar insuflado, para uma altura relativa da coluna de água de 0,5 vezes a altura do tubo de gotejamento.

Palavras-chave: gotejamento, método, sensor IG, tensão de água, umidade.

ATMODRIPPING WITH IG SENSORS: LOCALIZED IRRIGATION

Abstract: An ideal dripper should apply a reduced and uniform water flow; avoid clogging, even without the use of sophisticated filtering systems; have a reduced size, be easily transported and assembled; and easily controlled by locally distributed soil or plant water sensors. In order to obtain emitters with reduced flow and ease control by water sensors, simple atmodrapping systems associated with IG sensors control the soil water tension were developed and evaluated. IG sensors are porous elements, whose core is formed by particles of specified dimensions, which enable or block the passage of airflow, according to the soil water. The proposed modification can also be prepared in the form of irrigating stems, whose height may be 50% smaller, without any performance loss, compared to the conventional system. This is achieved by conducting the water input through a sand filter, which directs the air stream used to adjust the flow of water through a drip tube having an internal diameter between 2 and 5 mm. For flow rates smaller than 500 mL h^{-1} the atmodrapping is linearly controlled by the air flow, under the specified conditions, according to a rate of about 0.4 L of floated dripping water per liter of insuflated air, when the relative height of the water column is 0.5 times the height of the drip tube.

Keywords: drip irrigation, method, IG sensor, water tension, soil moisture.

1. Introdução

Os precursores do gotejamento imaginavam que a água deveria ser aplicada em baixíssima vazão, para evitar escoamento superficial, percolação profunda da água e para formar um bulbo molhado quase esférico, mesmo em solos de textura grossa. GILAAD (1972), inclusive, preconizava que gotejador ideal deveria aplicar uma vazão de água uniforme e reduzida, não ser susceptível a entupimento, mesmo sem o uso de sistemas de filtração sofisticados, precisaria ter pequenas dimensões e ser de fácil transporte e montagem.

A questão da vazão reduzida infelizmente foi uma noção “abandonada” em função da necessidade prática de gotejadores menos propensos a entupimento. Assim o uso de gotejadores de elevada vazão ocorreu, complementado pela aplicação de temporizadores (SPENCER, 1974). Das noções de transporte de água no solo, no entanto, infere-se que a aplicação ideal de água sob baixa vazão é uma alternativa ainda viável. Correntemente, no entanto, os controladores de irrigação temporizados e automatizados, envolvendo ou não sensores pontuais de estado de água no solo, são operados de modo a prover lâminas úteis de irrigação, ajustadas na proporção do tempo de rega e que utilizam tempos de pré rega, como precaução, para diminuir a ocorrência de percolação profunda.

Uma alternativa para possibilitar a aplicação de vazões de água reduzidas sem entupimento de gotejadores é a técnica de atmogotejamento (CALBO, 2008). O sistema evita o risco de entupimento mediante o ajuste da vazão de água através da aplicação de um fluxo de bolhas de ar em um duto de elevação. Pela baixa densidade, o ar

em fluxo propuliona a elevação de quantidades proporcionais de água através de tubos com diâmetro menor que 5 mm, graças à tensão superficial desse fluido. É um sistema de gotejamento que possibilita controle da vazão em ampla faixa, começando de valores tão reduzidas quando 4 mL h⁻¹. Nos trabalhos iniciais o controle da irrigação por atmogotejamento era realizado com válvulas, ou controladores de irrigação com flutuadores internos, ligados a sensores Irrigas (CALBO e SILVA, 2005; CALBO e MAROUELLI, 2011). Era uma automatização que, no entanto, envolvia complexidades práticas.

Nesse trabalho descreve-se algumas adaptações ao sistema de atmogotejamento com o intuito de torná-lo simples, compacto e possibilitar o controle simplificado da irrigação, habilitado pela disponibilidade de novos sensores IG de tensão de água no solo, que por sua sinergia com o sistema empregado possibilita a irrigação automática sem o uso de controladores ou válvulas.

2. Materiais e Métodos

O sistema de atmogotejamento no lado esquerdo da Figura 1, possui como diferencial o fato de que a água adentra o duto de elevação (8), com diâmetro interno entre 2 e 5 mm e, altura preferencialmente, da ordem duas vezes a altura de coluna de água, após passar por um filtro de areia fina (10) e um elemento poroso flexível (9), de contenção. No regulador de pressão com flutuador (5), a alimentação com água ocorre através de um duto extravasor (7). Quando o bloqueio na borracha de vedação (6) é habilitado pelo flutuador (5), esse controle é igual ao anteriormente descrito por Calbo, 2008. Ao centro (Fig. 1) ilustra-se um sensor IG (1) de tensão de água no solo, que habilita um afluxo entre o duto de entrada de ar (2) e o duto de saída de ar (3), caso a tensão da água no solo seja maior que um valor crítico característico do sensor, por exemplo 15 kPa.

O dispositivo ilustrado no lado direito da Figura 1 é um compressor de expansão gasosa opcional, que pode ser substituído por um compressor de ar com pressão máxima ajustada para 4 kPa (23) (Fig. 2) e uma restrição (22) de fluxo de ar tipicamente igual a 2,5 vezes a vazão de água que se queira regular. O compressor de ar por expansão gasosa, é adequado para a rega automática em áreas que recebem radiação solar direta. O compressor de expansão gasosa é constituído de uma câmara negra (11), que contém internamente óleo mineral (12) e um duto de pressurização, com diâmetro interno, relacionado ao volume, e tipicamente maior que 5 mm, preferencialmente, de seção triangular, para facilitar passagem de ar através do líquido, encimado por um reservatório de escape de ar (14), que evita derramamento de óleo, quando o sensor IG (1), está no estado impermeável ao ar, isto é em solo úmido. Para a rega de arbustos o compressor térmico pode ter uma câmara negra (11) de baixa capacidade calorífica, e volume de ~1 L e 15 mL de óleo mineral.

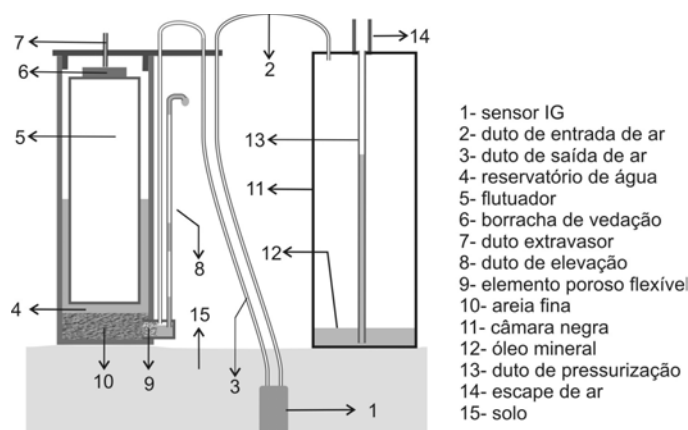


Figura 1. Sistema de atmogotejamento automatizado com uso de sensor IG.

O sistema de atmogotejamento ilustrado da Figura 2 é similar ao da Figura 1, exceto por pequenas diferenças como o controle de pressão, ou nível de água externo. Desse modo cada atmogotejador é apenas uma haste irrigante (21), no qual um fluxo de ar governa a vazão de água através do duto de elevação (8) interno. Outras pequenas diferenças são uma vedação (19), um compressor de ar a 4 kPa com distribuidor (23), de múltiplas saídas, cada uma provendo um fluxo de ar ajustado em respectiva restrição (22) de controle. Na Figura 2 procurou-se deixar claro o nível de água ajustado, que aparece evidente no lado direito, que representa solo úmido, após o equilíbrio. No lado esquerdo representa-se o gotejamento induzido pelo fluxo de ar em solo seco.

3. Resultados e Discussão

Na Figura 1 ilustra-se um sistema miniaturizável de atmogotejamento com alimentação de água através de um filtro de areia (10), que dirige o fluxo de ar para ajustar a vazão da água através do duto de elevação (8), ou tubo de gotejamento. A faixa de diâmetros do duto de elevação (8) não deve exceder 5 mm de diâmetro interno, pois acima desse diâmetro o fluxo de ar pode se movimentar através da coluna de água fazer a água flutuar e gotejar. Essa alteração possibilitou que o sistema proposto tenha uma altura 50% menor, para uma dada coluna de água, em comparação com o sistema convencional descrito por Calbo (2008). Outros aspectos de desempenho do sistema proposto são similares ao determinado anteriormente por Calbo e Marouelli (2011). Na faixa de zero a

500 mL h⁻¹ a vazão de água ocorre na proporção de 0,4 de água por litro de ar aplicado. Para fluxos de ar maiores a relação deixa de ser linear e após um máximo a vazão de água diminui em função do fluxo de ar aplicado. Para a melhor performance, em termos de estabilidade de vazão a altura relativa deve ser mantida ao redor de 0,5, onde a altura relativa é a razão entre altura de coluna de água e a altura do duto de elevação (8) (CALBO e MAROUELLI, 2011). Ainda na Figura 1, o compressor de expansão gasosa, que poderia ser acomodado sobre o atmogotejador à esquerda, é adequado para operação sob exposição direta ao sol. No sistema, o volume do termocompressor pode ser dimensionado de acordo com a aplicação que se tem em vista. A rega ocorre sempre que há aumento da temperatura ambiente.

Outra configuração do sistema é ilustrada na Figura 2. A diferença mais significativa é o controle externo do nível da água (20). Opcionalmente nessa figura ilustra-se compressor de ar ajustado a 4 kPa com distribuidor (23) de múltiplas saídas, cada uma delas contendo uma restrição (22) de ajuste do fluxo de ar. O uso do compressor elétrico, tubos e restrições é um pouco mais complicado, nos termos da praticidade sugerida para os sistemas de gotejamento (GILAAD, 1972).

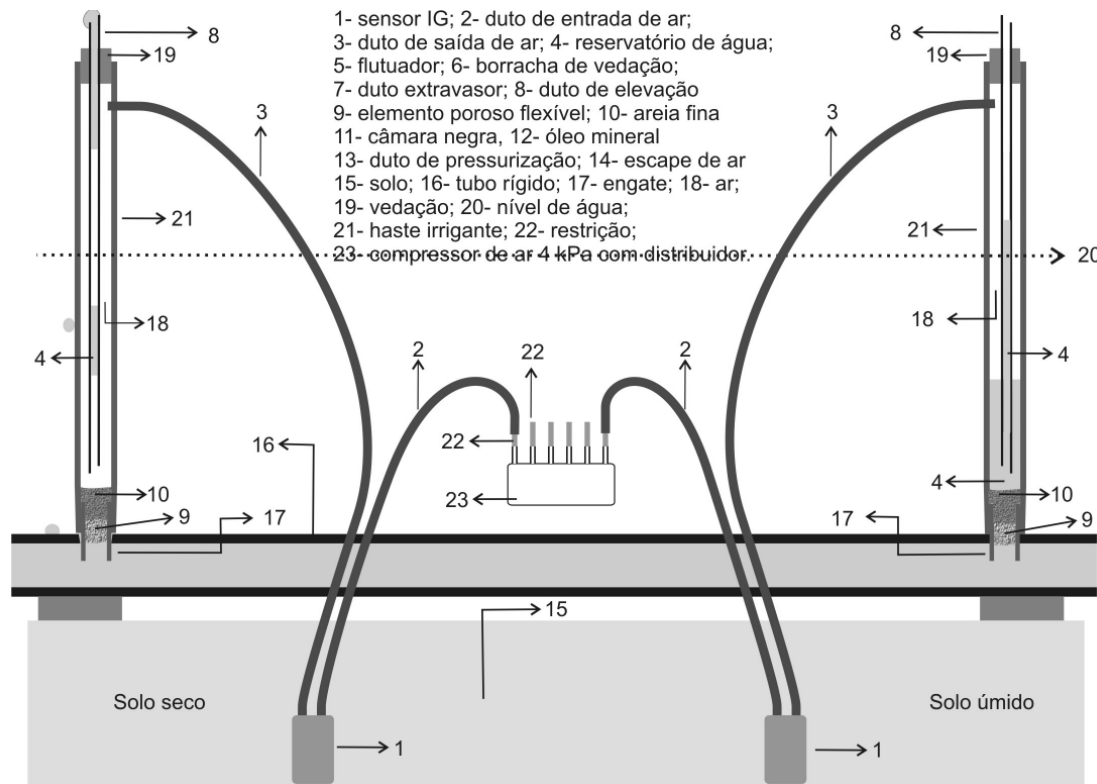


Figura 2. Sistema de atmogotejamento compacto para irrigação automática controlada pela passagem de ar através de sensores IG montado na forma de haste irrigante.

Nos sistemas descritos nesse trabalho a potencialidade do atmogotejador como dispositivo, praticamente a prova de entupimento, mesmo para vazões de água diminutas entre 5 e 500 mL h⁻¹ é mantida. Do ponto de vista de automatização, o uso de sensores IG causou uma importante simplificação em comparação com o controle de irrigação obtido com auxílio de sensores pneumáticos Irrigas (CALBO, 2008). Isto ocorre porque os sensores IG apresentam fluxo direcional através do sensor e dispensam outros dispositivos complementares como válvulas pressostáticas, ou controladores de irrigação de boia, que oneram a irrigação automática.

Por possibilitar a aplicação de vazões de água reduzidas e controle de irrigação simples, mediado por sensores IG, o atmogotejamento abre novas possibilidades de irrigação automatizada. Assim, caso este sistema seja operado com vazão de água adequadamente reduzida, de acordo com o tipo de solo, então, o controle automatizado da irrigação dispensa a necessidade de definições preliminares de lâmina de irrigação, o que usualmente conseguido mediante a intercalação de temporizadores elétricos. Essas definições de preliminares de irrigação, de acordo com curvas de retenção de água no solo, são aproximações baseadas em parâmetros estáticos e médios, que de fato não representam a dinâmica do reservatório de água do solo, no ciclo da irrigação. Assim, na recomposição do reservatório de água do solo, sistemas análogos ao aqui proposto, também dispensam a necessidade de definição referente a um tempo de pré rega, ou de espera, que são utilizados para evitar, que a aplicação duplicada de uma lâmina de irrigação seja indevidamente habilitada, pelo fato do fronte de molhamento não ter alcançado um sensor de estado da água no solo. Lâminas de irrigação inadequadas e lâminas de irrigação aplicadas em duplicidade estão as causas comuns de percolação profunda e de lixiviação de nutrientes durante a irrigação.

4. Conclusões

O sistema de atmogotejamento proposto e as suas hastes irrigantes podem ser 50% mais curtas graças ao uso de entrada de água através de um filtro de areia, que dirige o fluxo de ar através de um duto de gotejamento com diâmetro interno entre 2 e 5 mm. O controle de irrigação através do sistema é habilitado pelo fluxo de ar que atravessa sensores IG, quando a tensão da água no solo se torna maior que um valor crítico (kPa) do sensor. A alimentação dos atmogotejadores pode ser feita por compressor de ar elétrico ou por expansão gasosa acionada por variações na intensidade da radiação solar. Sob vazões $<500 \text{ mL h}^{-1}$, o atmogotejamento é linearmente controlado pelo fluxo de ar de acordo com uma relação experimental com magnitude da ordem de 0,4 L de água por litro de ar insuflado, quando a altura relativa da coluna de água é 0,5 vezes a altura do duto de gotejamento. Adicionalmente, sob vazões de água suficientemente reduzidas, especificadas para cada solo, o sistema possibilita a irrigação automática sem cálculos preliminares de lâmina de irrigação ou de tempo de pré rega.

Agradecimentos

Ao colega Carlos Cesar Pusinhol pelas detalhadas conversas e planos de trabalho sobre manejo e controle de irrigação por atmogotejamento.

Referências

- CALBO, A.G. Sistema de gotejamento para irrigação e arejamento com vazão ajustada por fluxo de ar. Patente BRPI0803322, 2008.
- CALBO, A.G.; MAROUELLI, W.A. Atmodripper system for precision plant irrigation. *Acta Horticulturae*. v. 889, p:601-605, 2011.
- CALBO, A. G.; SILVA, W. L. C. Sistema Irrigas para manejo de irrigação: Fundamentos, aplicações e desenvolvimentos. Brasília: Embrapa Hortaliças, 2005. 174 p.
- CALBO, A. G.; SILVA, W. L. C. Gaseous irrigation control system: description and physical tests for performance assessment. *Bragantia*, v.65, n.3, p.501-510, 2006.
- CALBO, A.G.; VAZ, C.M.P.; PORTO, L.F.; MAROUELLI, W.A. Sensor de tensão de água, sistema para caracterização e medições contínuas de água no solo, sistema de indicação de tensão crítica no solo e haste de irrigação. Patente BR 0097721, 2013.
- GILAAD, I. Improvements in or relating to an irrigation emitter unit. Patent, EU 139200, 1972.
- SPENCER, L. Intermittent irrigation system. Patent US 3797741, 1974.



CONTROLE ATMOMAGNÉTICO DE IRRIGAÇÃO COM SENSORES IG

A.G. Calbo¹, C.M.P. Vaz¹, L.M. Rabello¹

(1) Embrapa Instrumentação, Rua Quinze de Novembro 1452, 1356-970, São Carlos, SP,
adonai.calbo@embrapa.br, carlos.vaz@embrapa.br, ladislau.rabello@embrapa.br

Resumo: O sistema atmomagnético (AM_n) para irrigação pode acionar automaticamente linhas de gotejamento ou linhas de aspersão. No sistema AM_n a rega é aplicada quando a tensão da água no solo supera valores críticos detectados por sensores de núcleo com partículas não sinterizadas de granulometria controlada (sensor IG). Adicionalmente, o sistema AM_n dispõe de ajustes de tempo de rega e de tempo de pré rega sem requerer eletricidade. Os tempos de rega e de pré rega no sistema AM_n são controlados em restrições que são dependentes da viscosidade da água. Por depender da viscosidade da água o sistema AM_n ajusta a lâmina de irrigação aplicada independentemente da temperatura prevalecente, apesar da vazão de irrigação variar intensamente. O sistema possibilita rega em ambiente doméstico ou agrícola sem a inconveniente distribuição de fios elétricos entre as plantas. O sensor IG em associação com tempos de rega e de pré rega, possibilitam a aplicação da quantidade certa de água reduzindo a possibilidade de desperdícios.

Palavras-chave: controle da irrigação, irrigador magnética, método, sensor IG, sensor Irrigas.

ATMOMAGNETIC IRRIGATION CONTROL WITH IG SENSORS

Abstract: The atmomagnetic system (AM_n) for irrigation can automatically trigger drip lines or lines of sprinkler laterals. In the AM_n system, water is applied when the soil water tension exceeds a critical value detected by the non-sintered particles sensor (IG sensor). Additionally, the AM_n system allows adjustment in the watering time and pre irrigation time without requiring electricity. Watering and pre watering irrigation times in the AM_n system is controlled by restrictions that depends on the water viscosity. Because it depends on water viscosity the AM_n system controls the applied water layer independently of the prevailing temperature, while irrigation flow varies significantly. The system provides irrigation control for indoor and outdoor environments without the inconvenient spread of electrical wires along plants. The IG sensor in combination with watering and pre watering times control using the atmomagnetic system enable the application of the correct amount of water, reducing irrigation water losses.

Keywords: irrigation control, magnetic irrigator, method, IG sensor, Irrigas sensor.

1. Introdução

Ativadores de irrigação de vácuo parcial desenvolvidos na Embrapa Hortaliças (CALBO e SILVA, 2005; CALBO et al, 2004; CALBO e SILVA, 2006), com auxílio de sensores pneumáticos Irrigas, possibilitam a rega de vasos e até regas por gotejamento e por aspersão, visto que podem acionar a passagem de água sob pressão. Uma limitação desses ativadores de irrigação decorria do fato de que aplicavam vácuo parcial aos sensores Irrigas, ocorrendo filtração de água para o interior do sensor e o acúmulo de partículas do solo nas superfícies porosas, e causando um progressivo aumento na tensão da água no solo em que a irrigação era aplicada, ao longo do tempo.

Com o desenvolvimento do sensor IG, que contém um núcleo com partículas não sinterizadas de granulometria controlada (CALBO et al, 2013) na Embrapa Instrumentação verificou-se a oportunidade da utilização de ativadores de irrigação sem perda de desempenho. Nos sensores IG um elemento poroso externo de elevada pressão de borbulhamento filtra a água e possibilita a medição da tensão da água no solo, internamente em um núcleo não sinterizado com partículas de dimensões especificadas, por exemplo, microesferas de vidro, com pressão de borbulhamento, tensão crítica da água, definida.

O controle da irrigação baseado exclusivamente na resposta de sensores de água instalados no solo acarreta, em geral, perdas de água por lixiviação (CALBO e SILVA, 2005). Dessa forma, dispositivos mais complexos são necessários para um controle automático mais preciso do processo de irrigação. Dentre os complementos aos sensores pontuais de bloqueio da rega uma solução efetiva envolve temporizações, por exemplo, para definir a lâmina de irrigação aplicada ou para a definição da próxima rega. Com melhorias, os ativadores de irrigação de pressão negativa foram denominados controladores de irrigação atmomagnéticos, ou irrigadores AM_n , dentro da expectativa de que possam vir a se constituir em uma solução prática de irrigação, miniaturizável e que dispensa a inconveniente distribuição de fios elétricos entre as plantas. Nesse trabalho procurou-se definir as etapas do ciclo

de operação para o controlador de irrigação AM_n adicionando ajustes de tempo de rega e de pré rega. Para um melhor entendimento do seu funcionamento o AM_n foi modelado como uma ampulheta bifásica, na qual o escoamento viscoso da água em restrições de controle é disparado e interrompido por sensores IG de tensão de água no solo.

2. Materiais e Métodos

O controlador de irrigação atmomagnético de pressão negativa (AM_n) (Fig. 1) recebe água na câmara de controle (7), enquanto o ímã (4) do flutuador (5), se encontra atracado ao ferrite (3). A válvula magnética (1) é aberta pela atração que o ímã (4) exerce sobre o ferrite 2 (13). Nessa fase, a câmara de controle (7) é alimentada através da restrição de tempo de rega (10) e válvula unidirecional (2), enquanto o ar pode borbulhar no duto de escape de ar (8), do reservatório (9).

Quando o nível da água atinge o limiar superior, o empuxo no flutuador solta-o do ferrite (3) e o ímã (4) se afasta da válvula magnética, que é fechada. A pressão de irrigação é, então, dissipada e o enchimento da câmara de controle é interrompido. Caso o solo próximo ao sensor IG continue “seco”, então, o sensor continuará permeável ao ar e a água escoará na saída (11), com vazão controlada na restrição de tempo de pré rega (10a). Caso o solo já esteja umedecido, então, o sensor IG estará no seu estado impermeável e a contagem do tempo de pré rega fica interrompida graças ao desenvolvimento de vácuo parcial na câmara de controle. A contagem do tempo de pré rega é retomada quando a tensão de água no solo aumenta acima do valor crítico definido no sensor IG. Com o esvaziamento da câmara de controle (7), o flutuador desce, o ímã (4) se atraca ao ferrite e um novo tempo de rega é iniciado no ciclo automático.

O controlador de irrigação AM_n é considerado nesse trabalho com foco na duração dos tempos de rega e de pré rega, considerando-se o papel das lâminas de irrigação e das restrições ao fluxo de água para a determinação desses parâmetros. As observações relativas aos tempos de irrigação e pré irrigação foram avaliadas pelo método de secagem e umidificação do sensor IG, e também pelo bloqueio da entrada de ar no duto de ligação (6) ao sensor IG (12), com uma tampa. Para a secagem e umidificação controlada do sensor no laboratório utilizou-se placa tensiométrica de pressão negativa (RICHARDS, 1941) de forma adaptada (CALBO e SILVA, 2005 e 2006).

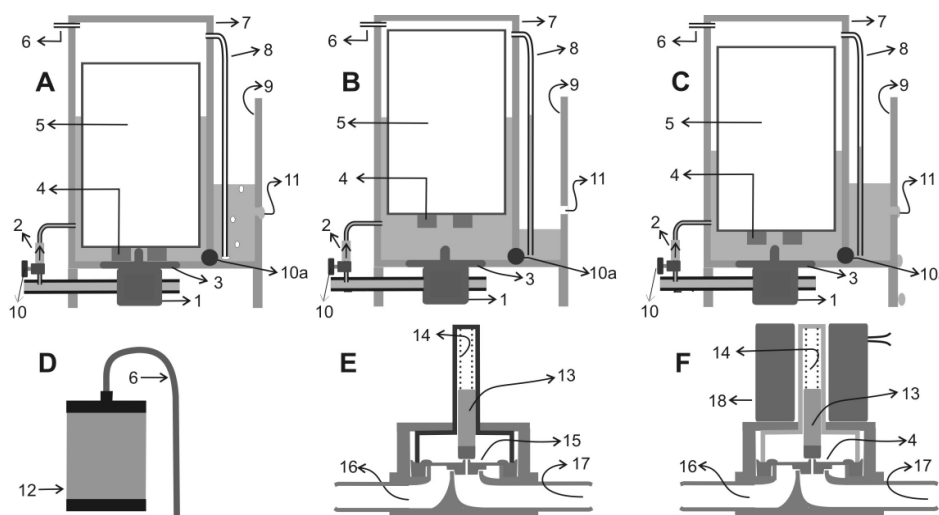


Figura 1. Diagramas de um irrigador AM_n controlado por sensores IG de tensão da água no solo (D) nas condições de rega (A), solo úmido (B) e pré rega (C), com válvula magnética (E) e válvula solenoide (F). 1) Válvula magnética, 2) válvula unidirecional, 3) ferrite 1, 4) ímã, 5) flutuador, 6) duto para o sensor, 7) câmara de controle, 8) duto de escape de ar, 9) reservatório, 10) restrição de tempo de rega, 10a) restrição de tempo de pré rega, 11) saída de água, 12) sensor IG, 13) ferrite 2, 14) mola, 15) membrana, 16) entrada de água, 17) saída de água e 18) solenoide.

3. Resultados e Discussão

O protótipo de irrigador AM_n (Fig. 2) é uma modificação dos ativadores de irrigação de pressão negativa (CALBO e SILVA, 2005; CALBO et al, 2004), que receberam uma linha pressurizada de saída de água e melhorias relativas a controles de tempo de rega e de pré rega e do sensor IG para possibilitar rega automática de uso mais geral e com menores dificuldades técnicas. O tempo de rega foi controlado com o irrigador AM_n no estado ilustrado na Figura 1A. Esse período é iniciado quando o ímã (4) se atraca ao ferrite 1 (3), e atrai também o ferrite 2 (13) da válvula magnética, que é a abertura da passagem na câmara de controle (7) “vazia”. A magnitude do tempo de rega é então, ajustada na restrição de tempo de rega, de acordo com a pressão de trabalho. Assim, com alimentação a 100 kPa, um tempo de rega de 1 h pode ser obtido ajustando-se uma vazão de $0,5 \text{ L h}^{-1}$, isto caso a adição de volume de água necessário para separar ferrite (3) do ímã (4) pelo flutuador seja de 0,5 litro. Nesse processo, como pode-se verificar, o fim do tempo de rega ocorre quando o empuxo sobre o flutuador (5) afasta o ímã (4) do ferrite (3) e fecha a passagem de água na válvula magnética (1) (Fig. 1B).

Para o irrigador AM_n presumiu-se que um tempo de rega prático seria aquele com uma lâmina de água suficiente para umedecer o solo até $1/3$ da profundidade efetiva das raízes entre a tensão crítica do sensor IG e uma tensão de água de magnitude igual à metade do valor à capacidade de campo. Nesse caso particular a lâmina irrigação como o sensor instalado a 30 cm de profundidade poderia ser de 12 mm, por exemplo.

Para definir o tempo de solo úmido após a irrigação contribuem, a evapotranspiração e magnitude do reservatório de água útil do solo. Caso a lâmina de irrigação tenha umedecido o sensor IG (12) este terá então se tornado temporariamente impermeável ao ar e a câmara de controle (5), por isso, permanece cheia e retida sob vácuo parcial. O tempo de consumo da água útil do reservatório do solo por evapotranspiração depende da cultura e do poder evaporativo do ar no ambiente. Para automatização, a água útil pode ser definida como a diferença entre as quantidades de água no perfil do solo, até a profundidade efetiva das raízes, tomadas ao fim da irrigação e ao início da irrigação subsequente. Nessa abordagem, a água útil não é uma variável que possa ser estimada dispondo-se apenas dos valores da tensão da água na capacidade de campo, da tensão crítica do sensor IG e da curva de retenção de água do solo. Essa dificuldade decore do fato de que ao fim da irrigação o solo está com tensão de água variável e inferior à da capacidade de campo e momento da irrigação a tensão da água média também é diferente tensão crítica do sensor IG.

Em adição às considerações acima, sensores IG podem ser unidades sensíveis em duas profundidades simultaneamente. A ligação desses sensores ao irrigador AM_n melhora a manutenção da umidade ao longo do perfil do solo, visto que isto propicia regas adicionais, acionadas tanto pelo sensor na sua parte mais profunda a $2/3$ da profundidade efetiva das raízes, quanto pela parte do sensor mais superficial localizado a $1/3$ da profundidade efetiva das raízes, por exemplo.

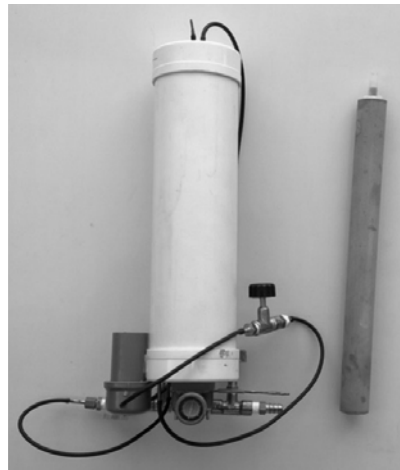


Figura 2. Foto de protótipo do irrigador AM_n e do sensor IG.

O tempo de pré rega é definido para que o instrumento aguarde o movimento da água no solo antes de uma nova irrigação. Caso a frente de molhamento no solo tenha chegado ao sensor IG então tem-se o tempo de solo úmido, descrito anteriormente. O tempo de pré rega deve ser definido com valores 4 a 10 vezes o tempo de rega. O ajuste desse parâmetro evita a aplicação de irrigação excessiva. No sistema AM_n o tempo de pré rega começa a ser contado quando o reservatório de água útil do solo foi consumido e a tensão crítica do sensor IG foi superada. Nesse estado, o ar atravessa o sensor IG e a temporização é obtida por escoamento da água através da restrição de tempo de pré rega (10a), que pode ser uma simples válvula de agulha ou segmentos de comprimento especificado de cabos elétricos flexíveis (multifilares).

Para iniciar a medida do tempo de pré rega, no laboratório, pode-se aumentar a tensão de água em uma mesa tensiométrica, por exemplo, até 30 kPa, para um sensor IG de 25 kPa. Alternativamente, de maneira mais simples, pode-se iniciar a contagem do tempo desconectando o sensor IG da câmara de controle, isto inclusive em campo. A temperatura do ensaio deve ser anotada, visto que a viscosidade da água e velocidade de escoamento variam com a temperatura. O fim do tempo de pré rega é anotado quando a válvula magnética (1) é aberta.

As variáveis mais importantes a serem ajustadas para a operação dos irrigadores AM_n são a lâmina de irrigação aplicada em cada ciclo iterativo, o tempo de rega e o tempo de pré rega. A lâmina de irrigação dividida pelo tempo de rega é a velocidade de rega, que precisa ser adequada para cada tipo de solo. O ajuste correto dessas variáveis possibilita a irrigação sem a ocorrência de escoamento superficial ou de percolação profunda da água. Visando evitar esse último problema o tempo de rega pode ser ajustado entre 0,2 e 0,4 vezes o valor da lâmina de irrigação real necessária. O tempo de pré rega (t_{pr}), preferencialmente, deve ser algumas vezes maior que o tempo de rega (t_r). Com uma adequada modulação de t_{pr} aumenta-se a probabilidade de que a frente de molhamento alcance o sensor e evite um ciclo fútil de irrigação, que causaria a percolação profunda.

Na modulação dos tempos t_r e t_{pr} no sistema AM_n , um aspecto básico é que viscosidade da água diminui com o aquecimento e passa de 1,31 mPa.s a 10 °C para 0,653 mPa.s a 40 °C. Isso significa que um aquecimento dessa magnitude reduziria o tempo de irrigação pela metade e que influenciaria o tempo de pré rega da mesma maneira. Esse efeito térmico da viscosidade da água sobre essas temporizações de fato são uma qualidade e faz com que o irrigador AM_n não aplique lâmina de irrigação excessiva em temperatura elevada, como ocorre nos sistemas de temporizados sem ajuste correspondente para o efeito da temperatura sobre a viscosidade da água.

4. Conclusões

O sistema de controle irrigação atmomagnética AM_n possibilita a automatização da aspersão e do gotejamento com sensores IG, usufruindo dos benefícios dos controles de tempo de rega e de pré rega, sem utilizar eletricidade. Adicionalmente, por utilizar uma temporização dependente da viscosidade da água, a lâmina de irrigação não é influenciada pela temperatura.

Agradecimentos

Ao colega Carlos Cesar Pusinho pelas conversas e planos de trabalho sobre o tema controle de irrigação para empresas do meio produtivo, que nos possibilitaram esse desenvolvimento.

Referências

- CALBO, A. G. Gas irrigation control system based on soil moisture determination through porous capsules. Patent US 6705542B2, 2004.
- CALBO, A. G.; SILVA, W. L. C. Gaseous irrigation control system: description and physical tests for performance assessment. *Bragantia*, v.65, n.3, p.501-510, 2006.
- CALBO, A. G.; SILVA, W. L. C. Sistema Irrigas para manejo de irrigação: Fundamentos, aplicações e desenvolvimentos. Brasília: Embrapa Hortaliças, 2005. 174 p.
- CALBO, A.G.; VAZ, C.M.P.; PORTO, L.F.; MAROUELLI, W.A. Sensor de tensão de água, sistema para caracterização e medições contínuas de água no solo, sistema de indicação de tensão crítica no solo e haste de irrigação. Patente BR 0097721, 2013.
- CALBO, A. G.; MAROUELLI, W. A.; SILVA, H. R. Uso de controladores automáticos de irrigação na aplicação da tensiometria Irrigas. *Horticultura Brasileira*, v. 22, n.2, 2004. (Suplemento 2)
- RICHARDS, L.A. A pressure-membrane extraction apparatus for soil solution. *Soil Science*, v.51, p.377-386, 1941.



USO DE TOMÓGRAFOS DE RAIOS-X EM RESOLUÇÃO NANOMÉTRICA E MICROMÉTRICA PARA INVESTIGAR, EM DUAS E TRÊS DIMENSÕES, O ESPAÇO POROSO E A ÁGUA NO INTERIOR DE AMOSTRAS DE SOLO

C.L. Tseng¹, C.P. Fernandes², A.C. Moreira³, R.H. Gounella⁴, C.P.M. Vaz⁵, S. Crestana⁶

- (1) Universidade de São Paulo, USP, Avenida Trabalhador São-carlense, 400, 13566-590, São Carlos, SP, chientlt86@gmail.com
- (2) Universidade Federal de Santa Catarina, UFSC, Laboratório de Meios Porosos e Propriedades Termofísicas-EMC, 88040-900, Florianópolis, SC, celso@lmpt.ufsc.br
- (3) Universidade Federal de Santa Catarina, UFSC, Laboratório de Meios Porosos e Propriedades Termofísicas-EMC, 88040-900, Florianópolis, SC, anderson@lmpt.ufsc.br
- (4) Universidade Federal de São Carlos, UFSCar, Rodovia Washington Luís, km 235, 13565-905, São Carlos, SP, rodrigorhg@gmail.com
- (5) Embrapa Instrumentação, Rua Quinze de Novembro, 1452, Centro, 13560-970, São Carlos, SP, carlos.vaz@embrapa.br
- (6) Embrapa Instrumentação, Rua Quinze de Novembro, 1452, Centro, 13560-970, São Carlos, SP, silvio.crestana@embrapa.br

Resumo: O uso da tomografia de raios-X tem se mostrado uma técnica muito útil em estudos de solos, de modo não-destrutivo, na escala milimétrica. Um dos interesses do estudo mostrado nesse trabalho é investigar a matriz sólida de amostras de solo, não-invasivamente, caracterizando-a do ponto de vista de seus microporos e ao mesmo tempo, quando umedecidas, procurar visualizar a distribuição de água no interior dos poros, bi e tridimensionalmente. Também de grande importância é a compreensão dos mecanismos físico-químicos determinantes na retenção de água e movimento de solutos no interior dos poros dos solos. Mais recentemente, com o advento de tomógrafos comerciais de alta resolução, tem sido possível obter imagens não-destrutivas, em laboratório, na escala micrométrica. Além disso, de modo inédito, foram obtidas as primeiras imagens do interior de agregados do solo, em escala nanométrica, fazendo-se uso de um tomógrafo de Raios-X em resolução nanométrica.

Palavras-chave: microtomografia, nanotomografia, porosidade, retenção de água, raios-X.

USE OF AN X-RAY NANOTOMOGRAPH AND MICROTOMOGRAPHY TO INVESTIGATE, IN TWO AND THREE DIMENSIONS, THE POROUS SPACE AND THE WATER WITHIN SOIL SAMPLES

Abstract: X-ray tomography has been shown a very useful technique for studying soils, non-destructively, at millimeter scale. One of the interests of the study showed in this work is to investigate the solid matrix of soil samples, non-invasively, characterizing them from the point of view of its micropores and, at the same time, after wetted, try to visualize the distribution of water within the pores, bi and tri-dimensionally. Also, of great importance, is the comprehension of the physico-chemical mechanisms associated to the water retention and movement of solutes within the soil pores. More recently, with the advent of high resolution commercial tomographs, it has been possible to obtain non-destructives images, in laboratory, at micrometer scale. Moreover, in a pioneering way, the first images of the interior of soil aggregates were performed employing an X-ray tomography at nanometer resolution.

Keywords: microtomography, nanotomography, porosity, water retention, X-ray.

1. Introdução

O solo é um material complexo, pois é composto da interação de partículas minerais, materiais orgânicos, água e ar e, simultaneamente, são estabelecidas no seu interior atividades físicas, químicas e biológicas, as quais propiciam o desenvolvimento da vida vegetal e animal. Entender o comportamento da água e de solutos no interior do espaço poroso é uma fronteira do conhecimento. Neste contexto, o uso de técnicas e métodos de imagem não-destrutivos, minimamente invasivos, é de grande valia. Destaca-se, nesse objetivo, a micro e a nanotomografia computadorizada de raios-x como instrumentações avançadas que permitem a medição de diversas propriedades físicas do solo.

Cnudde & Boone (2013) destacam algumas vantagens e limitações dos micros CTs como: permitir a visualização e a análise tridimensional de objetos opacos, ser uma técnica não destrutiva mas também ainda depender

dos operadores na aquisição de imagem e a presença de ruídos e artefatos nas imagens. Acredita-se que no futuro próximo uma série de limitações poderão ser reduzidas na medida em que as tecnologias e pesquisas progredam. Quanto à trabalhos relacionados ao uso de nanotomografia de raios-X, em laboratório, são bastante escassos no âmbito global (HELLIWELL et al., 2013).

Pires et al. (2010) apresentam uma boa revisão das principais publicações, iniciativas e realizações brasileiras no campo da tomografia aplicada à solos, nos primeiros 25 anos de tomografia de solos no Brasil. A Embrapa Instrumentação tem liderado a construção e uso de tomógrafos dedicados a solos. Macedo (1997) em trabalho pioneiro apresenta a construção de um microtomógrafo de raios-X, de primeira geração, obtendo as primeiras imagens de meios porosos em resolução micrométrica. Wildenschild et al. (2002), mostraram as vantagens e limitações de vários sistemas de tomógrafo em diferentes tamanhos de amostra. Recentemente, Vaz et al. (2011) realizaram estudos utilizando microtomógrafo de raios-X – Skyscan (Bélgica), contribuindo na quantificação de porosidade e sua distribuição para dois solos brasileiros. O tempo de processamento e a qualidade de imagem ainda constituem algumas limitações (SLEUTEL et al., 2007; CNUUDE & BOONE, 2013). No entanto, aproveitando-se das oportunidades que os equipamentos de microtomografia de raios-X propiciam várias pesquisas tem sido desenvolvidas, com contribuições de vanguarda, no Brasil. Paulo Lasso (2011) utilizou a microtomografia para caracterizar resíduos da construção civil e de demolição reciclados visando utiliza-los para uso agrícola. Pesquisadores da Universidade Federal de Santa Catarina tem se destacado no uso da microtomografia em estudos não-destrutivos de meios porosos, principalmente meios rochosos (FERNANDES et al., 2012). Zubeldia (2013) na Universidade de Brasília, utilizou imagens tomográficas, em escala micrométrica e autômatos celulares bidimensionais para gerar meios porosos artificiais. Tseng (2013) utilizando-se de dois tomógrafos comerciais diferentes avaliou várias amostras de solo sob diversos manejos agrícolas. Utilizando-se das imagens tomográficas foi capaz de estabelecer correlações com a qualidade do solo e possíveis impactos ambientais das atividades agrícolas. Mais recentemente, com o advento de impressoras 3D, tornou-se possível reproduzir a matriz sólida do solo, a partir de imagens tomográficas obtidas de amostras de solo real. Portanto, a associação dos equipamentos de tomografia com as impressoras 3D abrem enormes possibilidades de realização de pesquisas e ensaios não destrutivos de meios porosos incluindo modelagem e simulação conforme pioneiramente demonstrado por Ozelim (2014).

O objetivo desse estudo foi realizar um ensaio preliminar da aplicação de micro e nanotomografia de raios-X para visualização de solo seco e umedecido. Finalmente, espera-se com esse trabalho proporcionar novas oportunidades para estudos qualitativos e quantitativos de solo por meio de tecnologias não invasivas, em multiescala, do nanômetro ao micrômetro.

2. Material e Métodos

2.1. *Tomógrafos de raios-X em resolução nanométrica e micrométrica na obtenção de imagens tomográficas*

A aquisição das projeções e a reconstrução das respectivas imagens bidimensionais foram obtidas a partir da utilização de três equipamentos: 1) Nanotomógrafo de Xradia modelo Ultra XRM-L200; 2) Microtomógrafo de Xradia modelo Versa XRM-500 ambos pertencentes ao Laboratório de Meios Porosos e Propriedades Termofísicas (LMPT) da Universidade Federal de Santa Catarina, Campus Florianópolis e 3) Microtomógrafo de raios-x Skyscan, modelo 1172, da Embrapa Instrumentação Agropecuária - São Carlos. Para realizar os primeiros ensaios com solos foram conduzidos experimentos em multiescala abrangendo uma faixa de resolução ampla, que variou do micrômetro ao nanômetro.

2.2. *Preparação de amostras de solo*

2.2.1. *Microtomografia*

Preparou-se a amostra seca a partir de um bloco de solo natural, donde foi inserido um anel acrílico pré-confeccionado, com o diâmetro interno de 8 mm por 12 mm de altura aproximadamente. Em seguida, esse anel de solo foi colocado na estufa para secar à 80° Celsius durante 48 horas. Depois disso a amostra foi introduzida em uma solução de KI (Iodeto de potássio) a 1%, durante 48 horas. E por fim, embrulhou-se a amostra com o Parafilm®, procurando vedá-la de forma a minimizar o processo de evaporação ou vazamento da solução durante o experimento.

2.2.2. *Nanotomografia*

Visando-se adquirir imagens no interior do nanotomógrafo Xradia Ultra XRM-L200 foi necessário que a amostra passasse por uma preparação prévia. Com esse fim, partindo-se de uma amostra de solo seco ao ar, procedeu-se à segmentação da mesma até atingir dimensões micrométricas, resultando em um agregado de solo. Em seguida o agregado foi submetido três vezes a um processo de ablação a laser até atingir o formato de “escada”, que é considerada a forma mecânica mais resistente que a do simples cilindro.

3. Resultados e Discussão

3.1 Microtomografia de solos secos e umedecido

Inicialmente, foi realizado um experimento em multiescala para obter imagens de diferentes resoluções (Figura 1), com o intuito de verificar o potencial dos equipamentos para os fins desse trabalho, assim como escolher a resolução mais adequada, considerando equipamento, qualidade da imagem e tempo de aquisição.

Dessa forma, as duas resoluções que melhor representaram a morfologia do interior do solo foram de $2\mu\text{m}$, obtida na UFSC, e $5\mu\text{m}$ na Embrapa – Instrumentação. Levando-se em consideração o tempo de aquisição das imagens e a logística de transporte das amostras, foi adotada a resolução de $5\mu\text{m}$ como ideal para as aquisições.

Observou-se na microtomografia que, a presença de água pura (Figura 1) no solo não é visualmente tão evidente quanto à solução de iodeto de potássio (KI, 1%) (Figura 1). Portanto, pode-se dizer que foi mais vantajosa a inserção da solução de KI no solo visando-se melhorar o contraste da imagem, distinguindo as diferentes fases em contato com a matriz sólida do solo. Embora ainda outros estudos se façam necessários, pode-se antecipar que esses resultados são muito promissores para estudos qualitativos e quantitativos no que se refere ao espaço poroso e sua ocupação com água e solutos.

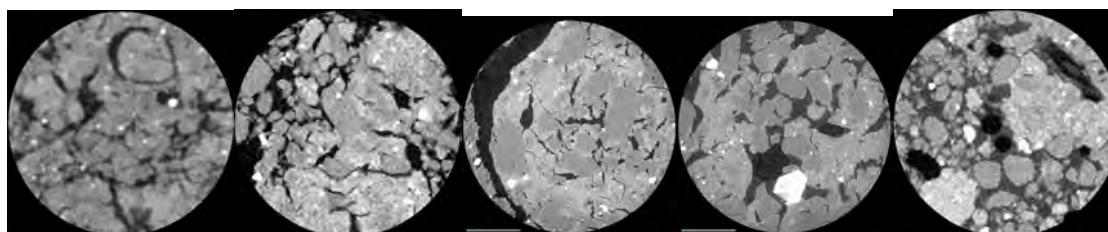


Figura 1. Análise morfológica de amostras de solo seco em multiescala: $24\mu\text{m}$; $5\mu\text{m}$ e $2\mu\text{m}$ e solo umedecido com água e solução de KI a 1%.

3.2 Nanotomografia de um solo seco

Embora o método de preparação de amostra utilizado para o nanotomógrafo possivelmente tenha causado perturbações na mesma, foi possível obter imagens tomográficas com resolução de 64 nanômetros, mostrando a presença de espaços vazios no interior de agregados ou estruturas sólidas (Figura 2). Pode-se considerar como um resultado promissor, pois certamente envolvem fenômenos que ainda não foram explorados nessa escala de experimentação, minimamente invasivas. Procura-se, no momento, preparar agregados do solo, o mais naturalmente possível, de modo a investigar os utilizando-se da nanotomografia.

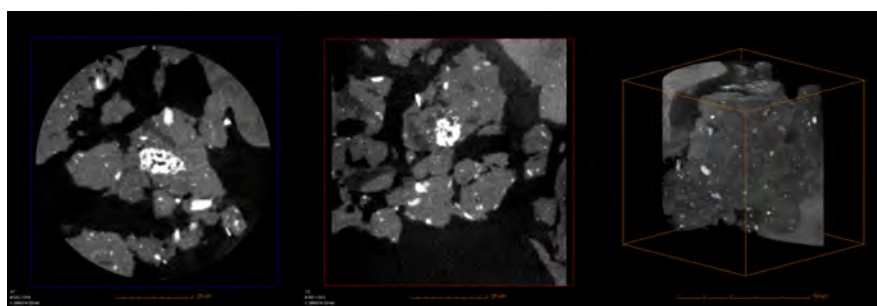


Figura 2. Análise morfológica em planos diferentes de uma nanotomografia de solo com resolução espacial de 64nm e reconstrução 3D.

4. Considerações finais

Conforme os resultados mostrados, pode-se concluir que, a micro e nanotomografia de raios-x são ferramentas com grande potencial para estudos de poros e água nos seus interiores. Como continuidade dos estudos busca-se quantificar as imagens tomográficas visando-se correlacionar a porosidade com a retenção da água no solo. Além disso, no caso da tomografia em resolução nanométrica de raios-x, pretende-se explorá-lo para investigar o interior de agregados do solo a partir do desenvolvimento de método de preparação que não traga perturbações ao mesmo, como o caso da ablação a laser empregada nesse trabalho.

Agradecimentos

À Embrapa Instrumentação – São Carlos e ao Laboratório de Meios Porosos e Propriedades Termofísicas (LMPT) da Universidade Federal de Santa Catarina, Campus Florianópolis pela concessão de equipamentos e apoio técnico. Aos técnicos do Laboratório de Técnicas Nucleares, Paulo Renato Orlandi Lasso e Luis Francisco Mattêo Ferraz pelo apoio técnico, aos revisores do artigo pelas sugestões e recomendações e ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pelo suporte financeiro.

Referências

- CNUUDE, V.; BOONE, M. N. High-resolution X-ray computed tomography in geosciences: A review of the current technology and applications. *Earth-Science Review*, v. 123, p. 1-17, 2013.
- FERNANDES, C. P.; MOREIRA, A.C.; MANTOVANI, I.F.; APPOLONI, C. R.; FERNANDES, J. S.; SOUZA, M. K.; DOS SANTOS, V. S. S. Caracterização do sistema poroso de rochas reservatório com microtomografia computadorizada de raios-X. *Boletim de Geociências da Petrobras*(impresso), v.20, p.129, 2012.
- HELLIWELL, J. R.; STURROCK, C. J.; GRAYLING, K. M.; TRACY, S. R.; FLAVEL, R. J.; YOUNG, I. M.; WHALLEY, W. R.; MOONEY, S. J. Application of X-ray computed tomography for examining biophysical interactions and structural development in soil systems: a review. *European Journal of Soil Science* v.64, p. 279-297, 2013.
- LASSO, P.R.O. Avaliação da utilização de resíduos de construção civil e de demolição reciclados como corretivos de acidez e condicionadores de solo. Tese doutorado em Ciências. Centro Energia Nuclear na Agricultura da Universidade de São Paulo, Piracicaba. 2011,122 p.
- MACEDO, A. Construção e uso de um tomógrafo com resolução micrométrica para aplicações em ciências do solo e do ambiente. Tese. Ciências da Engenharia Ambiental, EESC-Universidade de São Paulo São Carlos. 1997. 129 p.
- OZELIM, L.C. de S.M. Concepção e validação de um modelo matemático-digital para o meio poroso por meio de microtomografia, autômatos celulares e impressões 3D. Tese(Doutorado) em Geotecnia. Universidade de Brasília, Brasília, DF, 2014, 124p.
- PIRES, L.F.; BORGES, J.A.R.; BACCHI, O.O.S.; REICHARDT,K. Twenty-five years of computed tomography in soil physics: a literature review of Brazilian contribution. *Soil & Tillage Research*, v. 110, p.197-210, 2010.
- SLEUTEL, S.; CNUUDE, V.; MASSCHAELE, B; VLASSENBOEK, J.; DIERICK, M.; VAN HOOREBEKE, L.; JACOBS, P.; DE NEVE, S. Comparison of different nano- and micro-focus X-ray computed tomography set-ups for the visualization of the soil microstructure and soil organic matter. *Coumputer & Geosciences* v. 34, p 931-938, 2008.
- TSENG, C.L. Tomografia computadorizada de raios-X aplicada à análise da qualidade ambiental de solo no entorno da Usina Hidrelétrica de Ilha Solteira-SP. Dissertação(Mestrado) em Ciências da Engenharia Ambiental. EESC-Universidade de São Paulo, São Carlos, 2013, 92p.
- VAZ, C. M. P.; De MARIA, I.C.; LASSO, P.O.;TULLER,M. Evaluation of an advanced benchtop micro-computed tomography system for quantify porosities and pore-size distribution of two Brazilian oxisols. *Soil Sci. Soc. Am. J.* v.75, p.832-841, 2011.
- WILDENSCHILD, D; VAZ, C. M. P.; RIVERES, M. L.; RIKARD, D.; CHRISTENSEN, B. S. B. Using X-ray computed tomography in hidrology: systems, resolutions and limitations. *Journal oh Hidrology* v. 267, p. 285-297, 2002.
- ZUBELDIA, E.H. Uso dos autômatos celulares bidimensionais e imagens tomográficas na geração de meios porosos artificiais. Dissertação(Mestrado) em Geotecnia. Universidade de Brasília, Brasília, DF. 2013, 93 p.



ESTUDO DO GRAU DE HUMIFICAÇÃO E QUANTIDADE DE CARBONO EM SOLO TRATADO COM SUBPRODUTOS DA CANA-DE-AÇÚCAR

M.M. Gobato¹, J.E. Cora², L.P. Campos², P. Villas-Boas³, D.M.B.P. Milori³

(1) Universidade Federal de São Carlos, UFSCar, Rodovia Washington Luís, km 235, SP-310, 13565-905, São Carlos, SP, marianamgobato@gmail.com

(2) Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, UNESP, Rua Prof. Paulo Donato Castellane, Jaboticabal, SP, 14884-900, cora@fcav.unesp.br, liliane.campos@posgrad.fcav.unesp.br

(3) Embrapa Instrumentação, Rua XV de Novembro, 1452, 13560-970, São Carlos, SP, paulino.vilas-boas@embrapa.br, debora@cnpdia.embrapa.br

Resumo: O objetivo desta análise foi avaliar o teor de carbono e o grau de humificação do Latossolo vermelho-amarelo quando tratado com subprodutos da queima da cana-de-açúcar: Torta de Filtro (TF) e com Cinza do Bagaço da cana-de-açúcar (CBCA). A área experimental está localizada no município de Itajobi-SP e o solo coletado foi tratado com uma dose de 40 ton/ha de TF e CBCA. A avaliação da humificação foi obtida por Espectroscopia de Fluorescência Induzida por Laser (LIFS) e a quantidade de carbono do solo foi realizada por equipamento CHNS. Os resultados preliminares indicaram que o tratamento com torta de filtro quando adicionada tanto na cobertura do solo como no sulco de plantio apresentou maior grau de humificação e, consequentemente, carbonos mais recalcitrantes estão presentes. Já a cinza quando incorporada ao solo e quando aplicada na linha de cultura, apresentou índice de humificação mais baixo, o que indica uma maior quantidade de matéria orgânica lábil, e, consequentemente, carbonos podem sofrer oxidação e serem perdidos ou emitidos para a atmosfera na forma de CO₂. A partir desses resultados torna-se evidente a importância da avaliação da quantificação dos teores de carbono em conjunto com a determinação da humificação do carbono com a finalidade de estabelecer um melhor critério de manejo com os subprodutos da cana-de-açúcar.

Palavras-chave: grau de humificação, carbono, cana-de-açúcar, subprodutos da cana-de-açúcar, fluorescência induzida por laser.

STUDY HUMIFIED AND QUANTITY OF CARBON IN SOIL TREATED WITH SUBPRODUCTS FROM SUGARCANE

Abstract: The objective of this analysis was to evaluate the carbon content and the degree of humification of the red-yellow latosol when treated with subproducts of burning sugarcane: filtercake (TF) and Bagasse ash of sugarcane (CBCA). The experimental area is located in the municipality of Itajobi-SP and the collected soil was treated with a dose of 40 ton / ha of TF and CBCA. The evaluation of humification was obtained by Laser Induced Fluorescence Spectroscopy (LIFS) and the amount of soil carbon was performed by equipment CHNS. Preliminary results indicated that treatment with filtercake when added both ground cover as at planting had a greater degree of humification and therefore more recalcitrant carbon are present. On the other ash when incorporated into the soil and crop when applied to the line, showed the lowest humification index, which indicates a greater amount of labile organic matter, and consequently can suffer oxidation and carbon being lost or discharged to the atmosphere in the as CO₂. From these results it is evident the importance of assessing the quantification of carbon together with the determination of humus carbon in order to establish a better management criteria with the byproducts of sugarcane.

Keywords: humification degree, carbon, sugarcane, subproducts of sugarcane, laser induced fluorescence spectroscopy.

1. Introdução

A produção de cana-de-açúcar tem aumentado no Brasil para atender a demanda por etanol e açúcar. Consequentemente, o volume de subprodutos gerados pela indústria também se eleva, tais como a torta de filtro (TF) e as cinzas de bagaço da cana-de-açúcar (CBCA) geradas nos processos de fabricação. A solução encontrada foi destinar esses subprodutos para a biofertilização do solo, porém não existem ainda legislações para este uso. Neste sentido, analisar a ocorrência de sequestro de carbono que corresponde à quantidade de CO₂ que é acumu-

lado e fixado no solo, é de suma importância, pois este processo ajuda a diminuir a quantidade de CO_2 presente na atmosfera. A determinação precisa do teor e qualidade de matéria orgânica é importante sob o ponto de vista do estabelecimento de práticas adequadas de manejo em solos e plantas. Assim, muitas técnicas espectroscópicas têm sido utilizadas para se avaliar o grau de humificação de matéria orgânica do solo. A Fluorescência Induzida por Laser (FIL) é uma metodologia recente que além de ser simples e eficiente na análise de matéria orgânica de solos inteiros, tem a vantagem de poder ser aplicada a amostras de solos com alto teor de ferro, incluído os Latossolos, pois estes constituem uma limitação para os estudos qualitativos da matéria orgânica. Também permite o estudo das frações granulométricas do solo (agregados organo-minerais) secas ao ar, sem as possíveis alterações provocadas por tratamentos químicos. Essa técnica fornece resultados de forma ágil, limpa e em condições próximas às naturais, pois as amostras não necessitam ser submetidas a nenhum tratamento prévio para extração e fracionamento químico das substâncias húmicas (MILORI, 2003). Este trabalho teve como objetivo estudar o grau de humificação e estimar a porcentagem de carbono em solos tratados com torta de filtro e cinza do bagaço de cana-de-açúcar, utilizando a técnica da FIL.

2. Materiais e Métodos

O experimento foi conduzido no município de Itajobi-SP em Latossolo Vermelho-Amarelo. A CBCA, na dose de 40 ton/ha, foi aplicada em cobertura na linha de cultura (Figura 1 a) e outra parte foi distribuída uniformemente na superfície do solo (Figura 1 b) e posteriormente, incorporada por meio de grade aradora. Já a TF foi aplicada no sulco de plantio (Figura 1 c) e na cobertura do solo (Figura 1 d) na entrelinha da cultura sem incorporação, também na dose de 40 ton/ha. Uma parcela testemunha/controle e de mata ao redor do local de coleta foram utilizados para possível comparação entre as amostras.

As amostras de solo foram moídas manualmente, homogeneizadas, passadas em peneira de 0,1mm (150 mesh). A determinação de carbono do solo foi realizada por equipamento CHNS da Perkin-Elmer (2400 Series II CHNS/O Elemental Analyzer), por combustão a seco. O Índice de humificação da MOS foi avaliada por Espectroscopia de Fluorescência Induzida por Laser (LIFS). Os espectros de emissão de LIFS foram obtidos utilizando pastilhas de solos (as amostras de solo homogêneas foram prensadas em forma de pastilhas de aproximadamente 0,360g em massa, 2mm de espessura e 1 cm de diâmetro, em duplicata). Para a excitação das amostras de solo foi utilizado um sistema portátil de LIFS, projetado para compactar em um só sistema todo o aparato de detecção e análise de matéria orgânica, com características para portabilidade. Um laser de diodo, emitindo em 405 nm com potência máxima de 50 mW, acoplado a um cabo ótico composto por seis fibras ópticas, faz a excitação da amostra. A fluorescência e a reflectância da amostra foi coletada por uma fibra ótica central do mesmo cabo óptico que conduziu a excitação. Este sinal é conduzido até um miniespectrômetro de alta sensibilidade. Antes de atingir o miniespectrômetro, o sinal é filtrado para atenuar o sinal de reflectância. A emissão da amostra é então decomposta através de uma grade de difração fixa e detectada por um arranjo de fotodiodos previamente calibrados. Desta forma, obtêm-se o espectro de emissão que será enviado para um computador. Este fará o controle, a aquisição e o tratamento dos dados por meio de um software de aquisição de dados. Mede-se então a área do espectro de fluorescência (4 medidas experimentais), e a partir da razão dessa área com o carbono total do solo, determina-se o índice de humificação da MOS (H_{LIFS}) (Segnini et al., 2010).

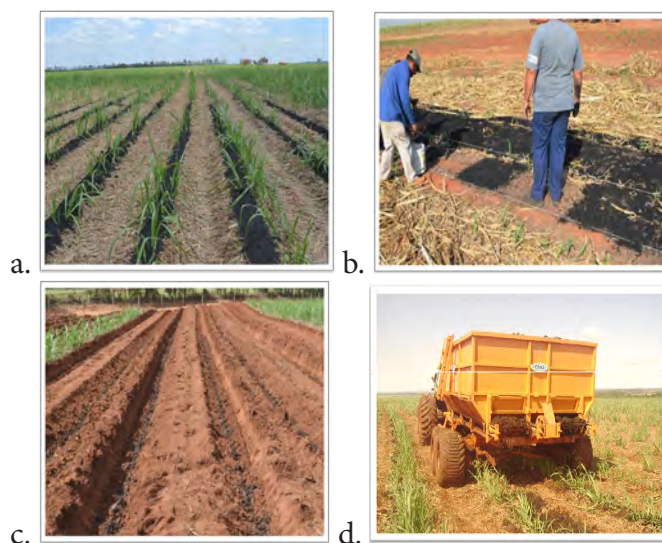


Figura 1. Fotos da área experimental com aplicação de cinza de bagaço de cana-de-açúcar em cobertura na linha de plantio (a); na superfície do solo e posterior incorporação (b); e aplicação de torta de filtro no sulco de plantio (c) e na linha de cultura (d).

3. Resultados e Discussão

Considerando os resultados obtidos na determinação do carbono e grau de humificação do solo, verificou-se que quando a TF é aplicada no sulco de plantio, apresenta elevado grau de humificação comparado aos outros tipos de tratamento e à parcela testemunha/controle como pode ser observado na Figura 1.

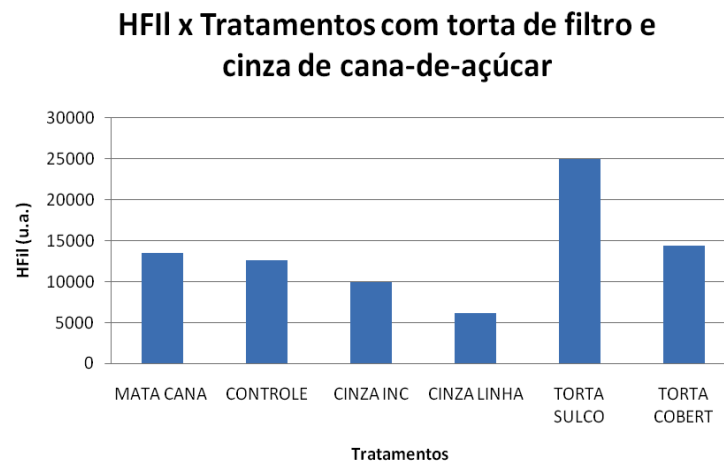


Figura 1. Grau de Humificação do solo e parcelas testemunhas utilizando os dois tipos de tratamento.

A figura 2, que representa uma estimativa da porcentagem de carbono presente no solo amostrado, revela que a matéria orgânica presente nas áreas sob aplicação de TF é mais recalcitrante, ou seja, ela representa uma fração que não pode ser imediatamente utilizada como fonte de carbono pela microbiota e que tende a permanecer mais tempo no ambiente. A fração humificada representa cerca de 2/3 do carbono orgânico e tem maior permanência no solo, sua principal função é atuar sobre as condições físicas e químicas do solo, além de ser importante no sequestro de C atmosférico (Silva & Mendonça, 2007). Os tratamentos com cinza apresentaram valores de grau de humificação inferiores, ou seja, apresentam estruturas mais lábeis, menos humificadas, que podem, dependendo do tipo de manejo, ser perdido mais facilmente para a atmosfera na forma de CO_2 .

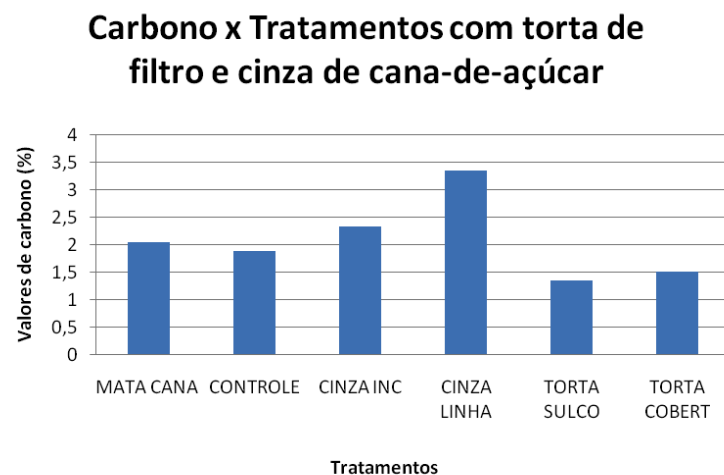


Figura 2. Quantidade de carbono nos tratamentos com torta de filtro e cinza do bagaço de cana.

4. Conclusões

O estudo revelou que os maiores teores de carbono foram encontrados em solo tratado com cinza do bagaço de cana-de-açúcar. A adição das cinzas também parece favorecer a incorporação de matéria orgânica fresca no solo, seja por aumento da população de microorganismos ou por aumento de crescimento do sistema radicular da cultura. Na literatura alguns trabalhos mostram que a adição de biochar no solo pode melhorar a condição do solo para o desenvolvimento das plantas. Um estudo mais detalhado precisa ser realizado para saber se as cinzas podem ter um efeito similar. Curiosamente, a adição da torta de filtro, tanto no sulco de plantio quanto na cobertura do solo, não resulta no aumento do teor de carbono do solo. Os resultados da LIFS mostram que a adição de torta aumenta a humificação da matéria orgânica. Aparentemente o material fresco da torta de filtro resulta em um efeito Priming na matéria orgânica do solo. Novos estudos devem ser realizados para comprovação deste fato, entretanto os resultados preliminares alertam para possíveis problemas da incorporação deste material no solo.

Agradecimentos

Agradecemos ao CNPq (projetos nº 403405/2013 e 479994/2013-7), à Fapesp (CEPOF - projeto nº 2013/07276-1) e à Embrapa (projetos 03.11.09.013.00.00 e 04.11.10.004.00.06.02) pelo apoio financeiro.

Referências

- Bega R.M; Corá, J.E; Tolfo, A. L. T; Silva, L. J. L; Gatti, J. H. Atributos químicos do solo em decorrência da aplicação de cinza de bagaço de cana-de-açúcar. XXXIV Congresso Brasileiro de Ciência do Solo. Florianópolis-SC, 2013.
- MILORI, D. M. B. P; MARTIN-NETO, L.; BAYER, C. Nova metodologia utilizando fluorescência induzida por laser para análise de solos inteiros. Nos Anais do XXIX Congresso Brasileiro de Ciência do Solo. Ribeirão Preto, 13 a 18 de Julho de 2003.
- SEGNINI, A; JUNIOR, P. L. O; WATANABE, A. M; XAVIER, A. A. P; OLIVEIRA, P. P. A; MILORI, D. M. B. P; Sequestro de Carbono e Humificação da Matéria Orgânica do Solo em Sistemas Produtivos da Pecuária. X Encontro BRASILEIRO DE SUBSTÂNCIAS HÚMICAS. 14 a 18 de outubro de 2013.
- SILVA, I.R.; MENDONÇA, E.S. Matéria orgânica do solo. In: NOVAIS, R.F.; ALVAREZ V., V.H.; BARROS, N.F.; FONTES, R.L.F.; CANTARUTTI, R.B.; NEVES, J.C.L. (Ed.). Fertilidade do solo. Viçosa: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2007. 1017p



MELHORIA DA RELAÇÃO SINAL-RUÍDO DE SONDA RMN POR MEIO DE ACOPLAMENTO INDUTIVO

R.P. Micena¹, M.M.P. Miranda¹, L.A. Forato², R. Bernardes-Filho², L.A. Colnago²

(1) EESC-USP, Av. Trabalhadores São-Carlense, 400, São Carlos, SP, raulpmicena@gmail.com, messiasmpm@usp.br

(2) Embrapa Instrumentação, Rua Quinze de Novembro, 1452, São Carlos, SP, lucimara@embrapa.br, rubens.bernardes@embrapa.br, luiz.colnago@embrapa.br

Resumo: Amostras pequenas em sondas de RMN geram sinais com baixa relação S/R, os quais podem ser melhorados por meio do aumento do fator de preenchimento, empregando-se uma bobina auxiliar, de volume semelhante à amostra, acoplada indutivamente à sonda. Devido ao aumento de sensibilidade obtido, conseguiu-se um ganho considerável na relação sinal ruído, o que se mostra bastante útil, ao possibilitar que o tempo de análise da amostra seja diminuído por um fator proporcional ao quadrado do ganho atingido.

Palavras-chave: sonda RMN, RMN baixo campo, acoplamento indutivo, relação sinal ruído, sensibilidade.

IMPROVEMENT OF THE SIGNAL-TO-NOISE RATE OF A NMR PROBE BY INDUCTIVE COUPLING

Abstract: Small samples in NMR probes generates signals with low S/N ratio, which can be improved by increasing of the filling factor, using an auxiliary coil, similar to the sample volume and inductively coupled to the probe. Due to the increase of sensitivity, it was achieved a considerable gain in signal-to-noise ratio, which proves quite useful making the sample analysis time reduced by a factor proportional to the square of the gain achieved.

Keywords: NMR probe, low-field NMR, inductive coupling, signal-to-noise-ratio, sensitivity.

1. Introdução

A Ressonância Magnética Nuclear (RMN) é uma técnica espectroscópica amplamente empregada para análise de diversos produtos agropecuários. Em alguns casos, em que a sonda RMN é operada com amostras de volume pequeno em relação à sonda, a relação sinal ruído (S/R) é degradada, se comparada com uma sonda totalmente preenchida, tornando-se necessários aumentos nos tempos de aquisição do sinal para se conseguir uma S/R (Marconcini 2010, Colnago 2007).

As sondas de RMN são fabricadas com volumes específicos e são otimizadas para um volume também específico de amostras. Ocorre que, em geral, é onerosa a aquisição de sondas de diversos volumes de acordo com cada tipo de amostra, tornando-se necessária uma solução para o caso de análise em amostras de pequeno volume em relação à sonda. Desta forma, busca-se neste trabalho implementar um circuito auxiliar, de menor tamanho, que possibilite análises de RMN com melhor reação S/R para amostras pequenas de diversos produtos agropecuários, tais como sementes, pequenas frutas, ampolas de óleo ou outros conteúdos, de acordo com o interesse da análise.

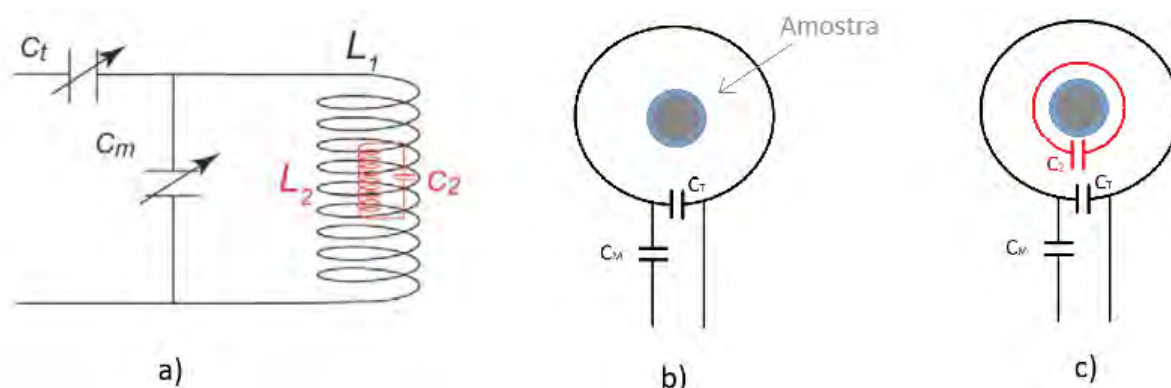


Figura 1. a) Diagrama do circuito da sonda com o circuito de bobina auxiliar acoplada b) Diagrama indicando o tamanho da amostra em relação à sonda. c) Melhoria do fator de preenchimento com uso de bobina auxiliar acoplada.

Com base em trabalhos já realizados por Raad e Darrasse (1991) e Jacquinot e Sakellariou (2011) foi desenvolvida uma solução que consiste no acoplamento de uma bobina auxiliar, alojada no interior da sonda RMN, sem ligação por fios.

No presente trabalho, foi estudado o efeito na relação S/R da utilização da bobina auxiliar acoplada indutivamente à sonda. Para efeito de comparação, foi utilizada uma mesma amostra em ambas as situações, com e sem o circuito auxiliar, analisando-se também o comportamento da relação S/R com a variação do número de varreduras.

A relação S/R em um experimento de RMN pode ser descrita pela equação (1).

$$S/R \approx N\gamma \left(\frac{B_0}{T}\right)^{\frac{3}{2}} \left(\frac{QV_a}{\Delta V}\right)^{\frac{1}{2}} \frac{\xi}{f} \quad (1)$$

onde N é a concentração de núclídeos por unidade de volume, T é a temperatura, Q é o fator de qualidade da sonda, V_a é o volume da amostra, ΔV é o tamanho da janela espectral, f é o fator de figura do amplificador e ξ é o fator de preenchimento da bobina, definido pela relação entre o volume da amostra e o volume interno da bobina.

Conforme exemplificado na figura 1, uma bobina menor instalada no interior da sonda maximiza o fator de preenchimento e, conforme a equação (1) incrementa proporcionalmente a relação S/R.

2. Materiais e Métodos

Para este estudo, foi utilizado um ímã permanente de 0,282 T (12 MHz para ^1H) modelo SLK-1700C, da fabricante SpinLockMagneticResonanceSolution e a sonda disponível no laboratório, de 110 mL de volume interno, sintonizada na frequência de 12 MHz, assistidos pelo software NT NMR.

A construção da bobina auxiliar, composta por um circuito ressonante LC com um indutor cilíndrico de 25,5 mm de diâmetro em paralelo a um capacitor, demandou o uso de osciloscópio e gerador de onda senoidal para a medição da frequência de ressonância do circuito. Uma vez construído, o circuito auxiliar foi testado utilizando uma ampola de óleo de soja de 6 mL como amostra, sendo esta posicionada no interior da bobina auxiliar, colocada no centro da sonda, sintonizada em 50 Ω por meio de aparelho varredor de radiofrequência da marca Morris Instruments Inc. Foram executadas diversas leituras por meio de aquisição de um único eco sobre a amostra, em diferentes condições de frequência e sequência de pulso, nas quais foi calculada a melhor relação sinal ruído do sinal resultante da sobreposição dos ecos simples.

Outro fator analisado neste trabalho foi o efeito na razão S/R do número de varreduras efetuados (n). À medida que este número para uma mesma amostra é aumentado, o sinal obtido é igual para cada uma das medições, ao passo que o ruído é aleatório e irregular. Por conseguinte, a soma de sinal aumenta linearmente com o número de medições enquanto que o ruído aumenta com a raiz quadrada do número de medições. Assim, a razão S/R aumenta com a raiz quadrada do número de medições.

Diferentes medições podem ter suas razões S/R e números de varreduras relacionados da seguinte forma:

$$\frac{(S/R)_1}{(S/R)_2} = \frac{\sqrt{n_1}}{\sqrt{n_2}} \quad (2)$$

Foram realizados testes, com e sem a bobina auxiliar, variando o número de varreduras de 5 a até 60, comparando os resultados segundo a relação dada pela expressão (2).

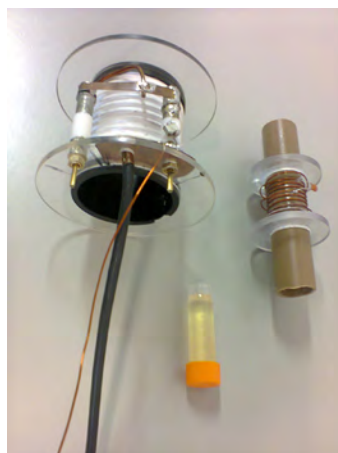


Figura 2. Da esquerda para a direita: A sonda RMN, a amostra de 6 mL de óleo e a bobina auxiliar construída.

3. Resultados e Discussão

A figura 2 mostra a intensidade do sinal em relação ao tempo, obtidos com e sem a utilização da bobina auxiliar acoplada, para um número de 25 varreduras. O ganho em razão S/R produzido pela nova bobina foi de aproximadamente 4 vezes para os valores de varreduras (n) realizados em diferentes ensaios, conforme pode ser visualizado na tabela 1.

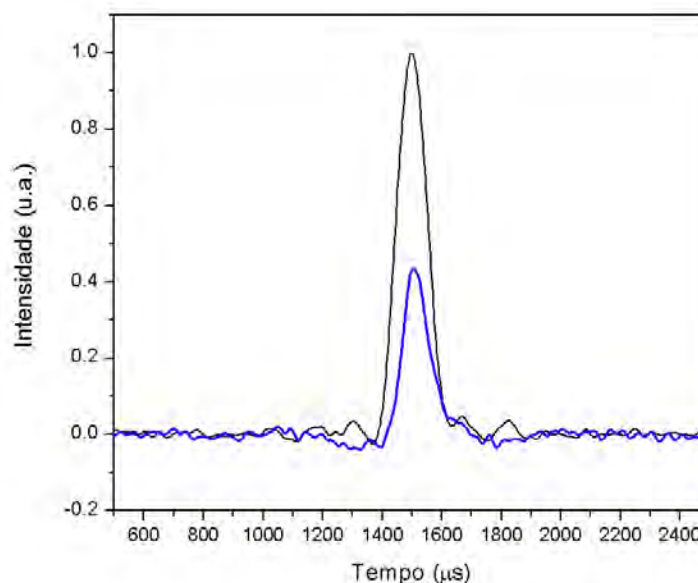


Figura 3. Gráfico da intensidade do sinal de eco pelo tempo com a utilização da sonda acoplada à bobina. Em azul, o sinal obtido sem a bobina acoplada, em preto, com a utilização da bobina.

Tabela 1. Relação sinal ruído com e sem a bobina auxiliar, em função do número de varreduras (n)

Com bobinaauxiliar		Sembobinaauxiliar	
n	S/R	n	S/R
5	47	5	10,7
10	76,5	10	13,4
25	80,2	25	23,9
50	118	50	30
100	156	100	46,2

De acordo com a relação dada pela expressão (2), podemos inferir que, para o ganho de 4 vezes na relação S/R obtido neste trabalho, a utilização da bobina auxiliar permite uma redução de

16 vezes o número de varreduras, impactando significativamente no tempo de análise da amostra, tornando mais rápida análise quantitativa de amostras de pequeno volume.

Com estes resultados, reforça-se a eficácia de uma técnica simples e econômica de se obter melhorias na relação S/R em análises de RMN em amostras de pequeno volume em relação à sonda.

4. Conclusões

A utilização de um circuito acoplado à sonda RMN produz aumentos significativos na relação S/R das leituras, por meio do ganho em sensibilidade decorrente da otimização do fator de preenchimento. Desta forma, os tempos de medida são diminuídos em cerca de 16 vezes, tornando mais rápidas as análises de RMN.

Ao se somar a trabalhos já realizados, os resultados aqui alcançados vêm a reforçar a validade da técnica, que tem se mostrado eficaz e de baixo custo.

Agradecimentos

À EMBRAPA Instrumentação, pelo suporte técnico e pela bolsa oferecida.

Referências

- JACQUINOT, J-F; SAKELLARIOU D. NMR Signal Detection using Inductive Coupling: Applications to Rotating Micro-coils. 2011
- KUHNS, P. L.; LIZAK, M. J.; LEE, S. H.; CONRADI, M. S.; Inductive Coupling and Tuning in NMR Probes; Applications. *Journal of Magnetic Resonance* 78, 69-76. 1988.
- MARCONCINI, L. V.; COLNAGO, L. A. Análise quantitativa de pequenas amostras por RMN em baixa resolução usando bobinas acopladas indutivamente. In: JORNADA BRASILEIRA DE RESSONÂNCIA MAGNÉTICA. 2010;
- PAPOTI, D. Desenvolvimento de bobinas de RF transmissoras e receptoras do tipo phased arrays para experimentos de imagens por ressonância magnética em ratos. Tese (Doutorado) – Instituto de Física de São Carlos. 2011
- RAAD, A.; DARRASSE, L. Optimization of NMR receiver bandwidth by inductive coupling. Université de PARIS-SUD. 1992.



REDE DE SENSORES SEM FIO PARA ESTUDO DOS IMPACTOS DAS MUDANÇAS CLIMÁTICAS NO CAFEEIRO

A. Torre-Neto¹, R. Ghini², A. Dentzien², K. Nechet²

(1) Embrapa Instrumentação, Rua Quinze de novembro, 1452, 13561-206, São Carlos, SP,
andre.torre@embrapa.br

(2) Embrapa Meio Ambiente, Rodovia SP-340, Km 127,5, 13820-000, Jaguariúna, SP,
katia.nechet@embrapa.br, anamaria.dentzien@embrapa.br, raquel.ghini@embrapa.br

Resumo: As consequências do aumento da concentração de CO₂ sobre diversas culturas têm sido abordadas através de instalações conhecidas como Enriquecimento de Dióxido de Carbono a Céu Aberto ou em Inglês, Free Air Carbon-dioxide Enrichment - FACE. Os experimentos em instalações FACE tiveram início nos EUA em 1993 e o exemplo foi seguido pelo Reino Unido, Alemanha, Itália, Japão, Austrália e Dinamarca. O primeiro experimento FACE na América do Sul foi instalado no Brasil por um grupo de cientistas da Embrapa (Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária) para estudar os impactos fitossanitários do aumento da concentração de CO₂ no café. Em comparação com os projetos similares existentes, a implementação brasileira inovou com a utilização de instrumentação baseada em rede de sensores sem fio. No presente artigo, é descrito o projeto e os aspectos operacionais dessa implementação.

Palavras-chave: sensores sem fio, monitoramento ambiental, doenças de plantas, alterações climáticas, instalações FACE.

WIRELESS SENSOR NETWORK TO STUDY THE IMPACTS OF CLIMATE CHANGE ON COFFEE TREES

Abstract: The consequences of increased CO₂ concentration on several crops have been addressed through facilities known as Free Air Carbon-dioxide Enrichment - FACE. The first experiment in a FACE facility took place in the USA in 1993 and the example was followed by the UK, Germany, Italy, Japan, Australia and Denmark. The first experiment FACE in South America was installed in Brazil by a group of scientists from Embrapa (Brazilian Agricultural Research Corporation) to study the phytosanitary impacts on coffee trees. In comparison with existing similar designs, Brazilian implementation innovated with the use of an instrumentation based on wireless sensor network. In this article, we describe the design and operational aspects of this implementation.

Keywords: wireless sensors, environment monitoring, plant diseases, climate change, FACE facility.

1. Introdução

A concentração do CO₂ atmosférico global está aumentando rapidamente nas últimas décadas e apesar dos esforços internacionais para a redução de emissão do gás, provavelmente continuará a aumentar (IPCC, 2010). O enriquecimento de CO₂ promove alterações no metabolismo da planta, afetando seu crescimento e os processos fisiológicos. Existe um aumento significativo na taxa fotossintética e uma diminuição na taxa de transpiração por unidade de área da folha, enquanto que a transpiração total da planta, por vezes aumenta, devido à maior área foliar. Apesar das evidências de efeitos benéficos do CO₂ na planta, não é bem conhecido se esses efeitos ainda terão lugar na presença de patógenos, pragas e ervas daninhas ou outros fatores limitantes, principalmente nos países tropicais (Ghini; Hamada, 2008). Poucos estudos têm sido realizados e a maioria em condições controladas. Assim, eles podem não refletir a resposta das plantas no campo, onde há variações e interações entre temperatura, precipitação e outros fatores. A busca de condições mais realistas levou à utilização de instalações de enriquecimento de CO₂ a céu aberto (em inglês Free Air Carbon-dioxide Enrichment - FACE) (Hendrey; Miglietta, 2006).

No Brasil, a primeira unidade FACE foi instalada próximo à cidade de Jaguariúna, no estado de São Paulo, em área experimental da Embrapa Meio Ambiente. O projeto intitulado "Impactos das Mudanças Climáticas Globais sobre Problemas Fitossanitários", com o codinome "Climapest", foi apoiado pela Embrapa (Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária). O ClimapestFACE foi inaugurado no dia 25 de agosto de 2011 e foi planejado para estudar os efeitos da concentração de CO₂ sobre o cafeeiro. Dentre os possíveis impactos, são avaliados o desenvolvimento das plantas, a severidade de doenças e pragas, a interação com microrganismos, a nutrição das plantas e a produção.

As instalações FACE consistem de áreas circulares (Anéis), medindo entre 10 a 30 metros de diâmetro, delimitadas por uma câmara de admissão em formato toroidal, através da qual se promove a fumigação do CO_2 . A liberação do gás pode acontecer através de injeção direta ou pré-diluída (Lewin et al., 2009). Nos dois casos, o principal problema operacional é o de se manter a flutuação e o gradiente de concentração do CO_2 em valores aceitáveis no interior dos anéis, características que são afetadas principalmente pelo regime de ventos. Assim, a instrumentação básica de uma instalação FACE consiste de um sensor de CO_2 e um anemômetro montados no centro do anel. A câmara de admissão é segmentada e a fumigação é liberada em cada segmento por válvulas liga/desliga ou proporcionais. Sensores de temperatura e umidade relativa do ar, radiação solar global e fotossinteticamente ativa (PAR), além de precipitação pluviométrica, completam a instalação. A inovação adotada no ClimapestFACE foi a instrumentação baseada na emergente tecnologia de rede de sensores sem fio, particularmente a especificação ZigBee (ZigBee Alliance, 2008) que provê as camadas de rede e estrutura da aplicação para o padrão IEEE 802.15.4 (IEEE, 2006), que define apenas as camadas física e de controle de acesso ao meio físico. Por ter características de baixo consumo de energia e conectividade ao nível de dispositivos, aliadas a custos baixos, o ZigBee está cada vez mais presente nas áreas agrícola e de monitoramento ambiental (Wang et al., 2006). Sua utilização no FACE brasileiro tem a importância não somente de atender as necessidades desse projeto, mas também, de criar competência para outras aplicações da tecnologia sem fio na agricultura brasileira.

2. Materiais e Métodos

A área total do ClimapestFACE é de 7 ha e está localizada nas coordenadas 22°41'S e 47°W, altitude de 570m. A instalação completa do ClimapestFACE tem um total de doze anéis, agrupados em seis blocos, cada um possuindo um anel com injeção e outro de controle. Foi escolhido o sistema de fumigação por injeção direta e um arranjo octogonal da câmara de admissão, uma geometria usual como alternativa à circular, encontrada em instalações como a descrita por Miglietta, et al., 2001.

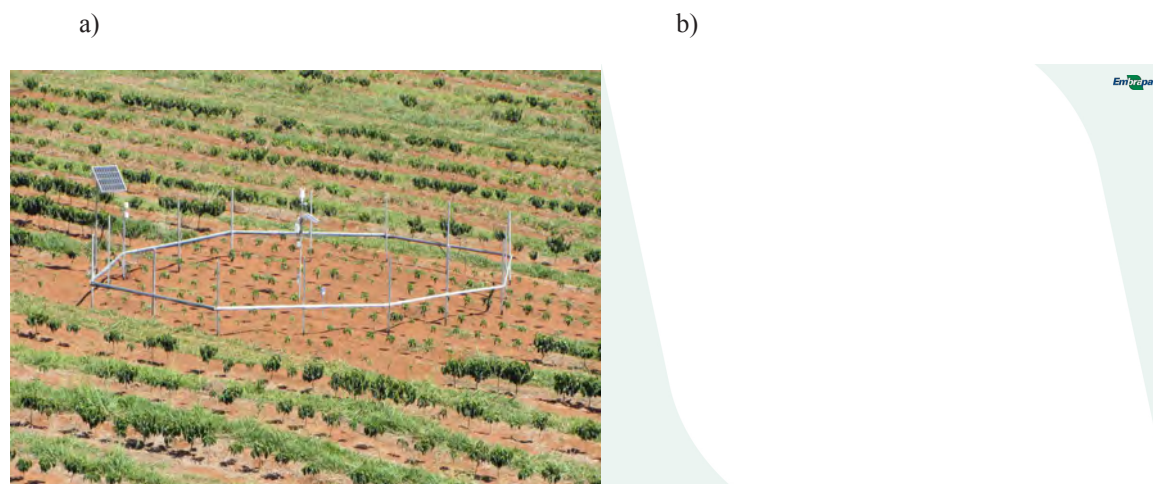


Figura 1. a) Vista geral de um “Anel” instrumentado e b) disposição e dimensionamento do octógono nas linhas da cultura.

Na Figura 1 é mostrado um anel do ClimapestFACE e detalhes do dimensionamento do conjunto octógono e plantas. As seções do octógono estão associadas a um conjunto de válvulas de gás, que são acionadas individualmente pelo programa de controle, de maneira que a fumigação ocorra sempre na seção que está perpendicular à direção do vento. Duas seções adjacentes a essa também são abertas alternadamente em intervalos regulares para complementar a fumigação. Foram utilizadas válvulas Latching, fabricadas pela Jefferson Solenóides. A fumigação de CO_2 está programada para ocorrer entre 7:00 e 17:00 horas, período de atividade fotossintética mais intensa, e com velocidades de vento entre 0.2 e 4 m/s, faixa na qual é possível atingir o valor alvo de 550 ppm de concentração. No centro do anel encontram-se a estação climatológica modelo WXT520 e o sensor de CO_2 GMM343, ambos fornecidos pela corporação finlandesa Vaisala Co.. A estação foi escolhida por medir a velocidade e direção do vento através de transdutores de ultrassom, não possuindo, portanto, partes móveis. A precipitação pluviométrica também é medida de forma não convencional, por efeito piezelétrico. A estação mede ainda a temperatura e umidade relativa do ar, além da pressão barométrica. O princípio de funcionamento do medidor de concentração de CO_2 é por interação da luz com o gás na região do infravermelho, em inglês, Infrared Gas Analyser - IRGA. Os sensores de radiação solar Global Li200 e PAR Li190, da Licor Environmental, completam o conjunto de medição ambiental no centro do anel. Deslocados da posição central, encontram-se ainda sondas combinadas de temperatura e umidade no solo, uma na metade irrigada do anel e a segunda na outra metade. Trata-se de um instrumento desenvolvido em projeto de irrigação de precisão na Embrapa Instrumentação (Torre-Neto et al., 2005). O conjunto de automação tem ainda outra válvula Latching que controla a irrigação.

Os sensores, instrumentos e válvulas descritos foram adaptados para operar como Nós de rede sem fio através de diferentes interfaces com o módulo padrão ZigBee modelo ETRX3, fabricado pela empresa Telegesis Inc.. A Estação Climatológica WXT520 e o IRGA GMM 343 foram adaptados via interface serial RS232. Os sensores de radiação solar global e PAR e também as sondas de solo são monitorados através de portas de entrada

analógica com resolução de 12 bits. Uma interface em ponte H, acionada por portas de I/O digital, foi desenvolvida para fornecer os pulsos de corrente direta e reversa necessários para as válvulas Latching. O circuito multi-interfaça obtido é alimentado com 12Vdc e, opcionalmente, com 4.2Vdc ou 6Vdc (Li-Ion e pilhas comuns).

Como fonte de 12 Vdc foi utilizada uma associação de bateria estacionária chumbo-ácido de 45Ah e um painel fotovoltaico de 65 Watts. O conjunto de alimentação possui ainda um controlador de carga de 5 Amperes, que é ajustado para desligar a saída e, portanto, o próprio *Nó* sensor/atuador, quando a voltagem da bateria atinge menos de 11.2 Volts. Tal situação pode ocorrer após três dias de operação com baixa insolação e objetiva prolongar a vida útil da bateria. Após recarga plena, com a voltagem da bateria atingindo 12.7 Volts, a operação do *Nó* é restabelecida automaticamente.

Os módulos ETRX3 operam na frequência de 2,4 GHz, com até 8DBm de potência de transmissão e -105 dBm de sensibilidade na recepção. Foram adquiridos com antenas miniatura (chip) incorporadas na própria placa. Instalados a 1,5 metros de altura do solo, apresentam alcance de comunicação no campo de até 150 metros entre duas unidades, com linha de visada. Considerando-se que é possível até 32 níveis de retransmissão entre eles, as distâncias máximas entre os pontos de monitoramento na área do FACE foram facilmente cobertas ao configurar-se todos os módulos no modo FFD (Full Featured Device), em que eles funcionam como dispositivos sensores e roteadores simultaneamente.

O monitoramento e controle do sistema são realizados por um computador PC miniaturizado com arquitetura de baixo consumo (Atom da Intel Co.), que tem a CPU resfriada por dutos de calor e dissipadores amplos o suficiente para dispensar a necessidade de ventoinhas (Fanless miniPCs). A ausência de partes móveis confere maior confiabilidade ao sistema, e a arquitetura Atom, que consome sete vezes menos em comparação com uma arquitetura convencional, aumenta na mesma proporção o tempo de atuação do dispositivo de alimentação auxiliar (No-Break).

O monitoramento e controle do sistema são realizados de forma centralizada por esse miniPC em uma configuração mestre-escravo. Um dispositivo USB ZigBee apresenta-se para o sistema operacional como uma porta de comunicação serial, através da qual ocorre a comunicação com *Nós* da rede ZigBee. O firmware dos módulos ETRX3 responde a comandos AT proprietário, que permitem configurar a rede ZigBee, acessar portas de I/O, acessar memória e registradores internos, abrir canal direto de comunicação serial, além de um elenco de funcionalidades temporizadas. O sistema operacional adotado é o Windows XP SP3. O software de gerenciamento foi desenvolvido em linguagem de programação visual LabView na versão 8.2 e opera em conjunto com uma base de dados implementada em Postgres, na versão 9.2. Todas as entidades físicas, bem como dados institucionais e pessoais foram contemplados na modelagem e implementação dessa base. A coleta dos dados ocorre a cada cinco minutos. Porém, os dados de concentração de CO₂ e das condições do vento são adquiridos e fornecidos ao algoritmo de controle da fumigação a cada 30 segundos.

3. Resultados e Discussão

Na Figura 2 são mostrados os valores médios mensais de concentração de CO₂ e da velocidade do vento entre janeiro de 2012 e abril de 2014, em quatro dos 12 anéis, sendo que nos anéis 1 e 8 há fumigação e os anéis 2 e 7 são controles. Nos demais anéis com e sem fumigação os valores são semelhantes e não foram plotados para maior clareza dos gráficos. Observa-se que nos anéis com fumigação a concentração manteve-se elevada, porém, com flutuações significativas e com valor médio abaixo do valor alvo. Tais observações indicam a necessidade de otimização do algoritmo de controle. Em instalações FACE similares, em que se utilizam válvulas proporcionais para compensação da velocidade do vento, 75% do total das medidas de concentração estão em torno de 10% do valor alvo. No ClimapestFACE, em que não foi implementada a compensação linear por motivos econômicos, mediu-se 44% de incidência na mesma faixa alvo.

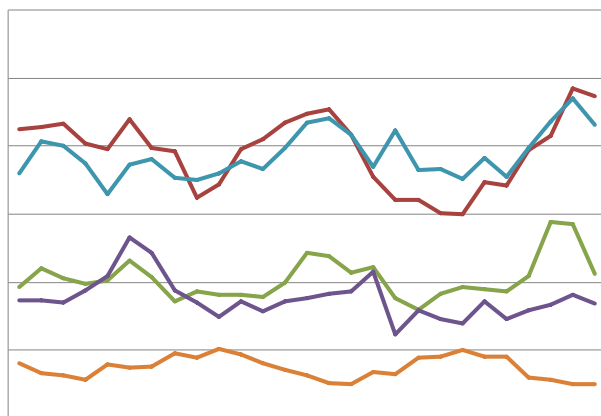


Figura 2. Gráficos comparativos da concentração de CO₂ em anéis com e sem fumigação e a velocidade do vento no período de 52 meses.

4. Conclusões

A principal inovação do ClimapestFACE foi a instrumentação baseada em rede de sensores sem fio. O alcance dos módulos ZigBee ETRX3, em configuração de roteamento “multi-hop”, foi adequado para cobrir toda a área da instalação. As taxas de comunicação são suficientes para o monitoramento e controle do sistema de injeção, permitindo compensar as mudanças de vento em intervalos apropriados. O principal desafio futuro é o aperfeiçoamento do algoritmo de controle para se elevar o percentual de incidência na faixa da concentração alvo. Entre as propostas está a utilização de controle PWM sobre as válvulas de gás, resultando em uma solução intermediária entre o controle linear e o atual liga/desliga, ou ainda a introdução de controladores de fluxo de massa nas linhas de distribuição do CO₂.

Agradecimentos

Institucionais:

- À Embrapa, pelo suporte aos projetos: “Impactos das mudanças climáticas sobre problemas fitossanitários”: <http://www.macroprograma1.cnptia.embrapa.br/climapest>; e

“Impacto do aumento da concentração de dióxido de carbono atmosférico e disponibilidade de água sobre a cultura do café em experimento FACE (“Free Air CO₂ Enrichment”): <http://www.climapestface.cnptia.embrapa.br/projeto>;

- Ao “Programa Iberoamericano de Ciencia y Tecnología para el Desarrollo (CYTED)” pelo apoio ao projeto “Redes de sensores y microsistemas para el control del impacto de la producción agrícola y la minería en los acuíferos (REDSSENSA)”;

- Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico, CNPq e à FAPESP pelo financiamento do INCT NAMITEC: <http://namitec.cti.gov.br/>

Pessoais: Aos técnicos da Embrapa em geral e especialmente ao Sr. Gilmar Victorino e ao Sr. Luis Aparecido de Godoy.

Referências

- GHINI, R.; HAMADA, E. “Mudanças Climáticas: Impacto sobre Doenças e Plantas no Brasil”, Embrapa, 1a. ed., Jaguariúna, SP, Brasil, 2008.
- HENDREY, G.R.; MIGLIETA, F. “FACE Technology: past, present and Future” in: Nosberger J, Long SP, Norby RJ, Stitt M, Hendrey GR, Blum H (eds) “Managed ecosystem and CO₂”, Springer, Germany, v.187, 2006.
- IEEE, “Wireless MAC and PHY specifications for low rate WPAN,” IEEE, New York, NY: IEEE Std 802.15.4-2006 (Revision of IEEE Std 802.15.4-2003), 2006.
- IPCC, Intergovernmental Panel on Climate Change Web Page: <<http://www.ipcc.ch/index.htm>> Acesso em: out. 2010.
- LEWIN, K.F., NAGY, J.; NETTLES, W. R.; COOLEY, D.M.; ROGERS, A. “Comparison of gas use efficiency and treatment uniformity in a forest ecosystem exposed to elevated [CO₂] using pure and prediluted free-air CO₂ enrichment technology” in Global Change Biology, n.15, 2009. p.388-395.
- MIGLIETA, F.; PERESSOTTI, A.; VACCARI, F.P.; ZALDI, A.; ANGELIS, P. de; SCARASCIA-MUGNOZZA, G. “Free-air CO₂ enrichment (FACE) of a poplar plantation: the POPFACE fumigation system” in New Phytologist, n.150, 2001., p. 465-476.
- TORRE-NETO, A.; FERRAREZI, R.; RAZERA, D.; SPERANZA, E.; LOPES, W.C.; LIMA, T.P.; RABELLO, L. M.; VAZ, C.M.P. “Wireless sensor network for variable rate irrigation in Citrus.” Proc. 7th Information & Technology for Sustainable Fruit and Vegetable Production, Montpellier, France, v. 1, 2005. p.18-118.
- WANG, N.W.; ZHANG, N.; WANG, M. “Wireless sensors in agriculture and food industry-Recent development and future perspective” in Computer and Electronics in Agriculture, n.50, 2006., p.1-14.
- ZIGBEE Alliance, “ZigBee specification,” ZigBee Alliance, San Ramon, CA, ZigBee Document 053474r17, Version 17, Jan. 2008. 573p.



DESENVOLVIMENTO DE SISTEMA PARA CONTROLE REMOTO DE UM LIBS PORTÁTIL

K.S.G. Silva¹, A. Fragalli², M. Campos³, P.R. Villas-Boas³, M. Becker², S. Crestana³, D.M.B.P. Milori³

- (1) Departamento de Física, DF/UFSCar, Rodovia Washington Luiz, km 235, 13565-905, São Carlos, SP, ninloth@gmail.com
(2) Escola de Engenharia de São Carlos, EESC/USP, Avenida Trabalhador São-Carlense, 400, 13566-590, São Carlos, SP, fragalli.andre@gmail.com, becker@sc.usp.br
(3) Embrapa Instrumentação, Rua XV de Novembro, 1452, 13560-970, São Carlos, SP, marcelobtu@gmail.com, paulino.villas-boas@embrapa.br, silvio.crestana@embrapa.br, debora.milori@embrapa.br

Resumo: A análise da composição química do solo é de fundamental importância para o estudo de problemas atuais tais como, o aquecimento global, cálculo de estoque de carbono, análise de nutrientes e contaminantes. A forma padrão de análise de solo é realizada através de coletas aleatórias de uma região, tomando amostras em diversas profundidades, e as enviando para um laboratório, para se determinar os elementos utilizando técnicas analíticas como, por exemplo, potenciometria, titulometria, calorimetria, ICP, CHN e absorção atômica. O problema é que essa caracterização demanda maior tempo devido ao preparo de amostras, bem como gera resíduo químico. A espectroscopia de emissão óptica com plasma induzido por laser (conhecida pelo acrônimo LIBS) é uma técnica que permite avaliar em tempo real a composição elementar de amostras de sólidos, líquidos e gases. Devido ao fato do LIBS ser uma espectroscopia óptica, possui a capacidade de portabilidade e assim efetuar medidas do solo *in situ*. Neste projeto foi desenvolvido um sistema para controle remoto de um LIBS portátil utilizando um minicomputador Raspberry Pi conectado a uma rede Wi-fi. Softwares foram desenvolvidos em C e Python para controle do laser e interface com os usuários. Em testes, o sistema conseguiu medir à distância uma placa de alumínio, obtendo um espectro pronto para análise. Com a melhoria do aparato óptico, espera-se fazer medidas de solo em campo.

Palavras-chave: LIBS, solo, espectroscopia, instrumentação, agronomia.

DEVELOPMENT OF A REMOTE CONTROL SYSTEM FOR PORTABLE LIBS

Abstract: Analysis of the soil chemical composition is of fundamental importance for the study of current issues such as calculation of carbon storage, nutrients and contaminants analysis. The standard method for soil analysis is made getting random samples from an area at different depths, and sending to a laboratory for elemental determination, using analytical techniques like potentiometry, titration, calorimetry, ICP, CHN and atomic absorption. The problem is that this characterization requires more time because sample preparation, and generates chemical residue. Laser induced breakdown spectroscopy (known by the acronym LIBS) is a technique which may estimate in real time the elemental composition of samples of solids, liquids and gases. Being LIBS an optics spectroscopy, it has the capability in making soil measurements *in situ*. In this project was developed a remote control system for portable LIBS using a minicomputer Raspberry Pi connected in a Wi-fi network. Software were developed in C and Python for laser control and user interface. In tests, the system was able to measure remotely an aluminum sample, obtaining a spectrum ready for analysis. As soon the optical arrange gets improved, we hope being able to do soil measures in situ.

Keywords: LIBS, soil, spectroscopy, instrumentation, agronomy.

1. Introdução

A análise da composição do solo é de fundamental importância para o estudo de problemas atuais como, por exemplo, cálculo de estoque de carbono, análise de nutrientes e contaminantes. Os níveis de carbono nos solos da floresta Amazônica e a avaliação de seu comportamento dinâmico sob diferentes usos do solo e cenários climáticos representa uma área de pesquisa em plena expansão (SCHMIDT et al., 2012).

No entanto, muitos dos equipamentos comumente utilizados nas técnicas de referência para análise elementar do solo, como por exemplo, ICP, CHN e absorção atômica, são grandes, feitos para uso em laboratório. Tais equipamentos necessitam de reagentes, geram resíduos químicos e demandam uma grande quantidade de tempo para fazerem tais medidas. Desse modo, os cientistas de solo demandam por instrumentação que viabilize medidas em larga escala, de modo prático e rápido, para confecção de mapas de acúmulo de carbono mais precisos, análise de macronutrientes (como nitrogênio, fósforo e potássio) e identificação de contaminantes.

A técnica LIBS (Espectroscopia de emissão óptica com plasma induzido por laser) é uma técnica que permite avaliar em tempo real a composição elementar do solo (LÓPEZ et al., 2011). Este método vem se tornando cada vez mais conhecido devido ao fato de possibilitar uma análise elementar de forma rápida e versátil, com pouca ou nenhuma preparação das amostras (HERNÁNDEZ, 2011). Um equipamento convencional LIBS de bancada é formado por laser, espectrômetro, lentes apropriadas, fibras ópticas, e um sistema de aquisição de dados, controle e sincronização, como ilustra a Figura 1 abaixo.

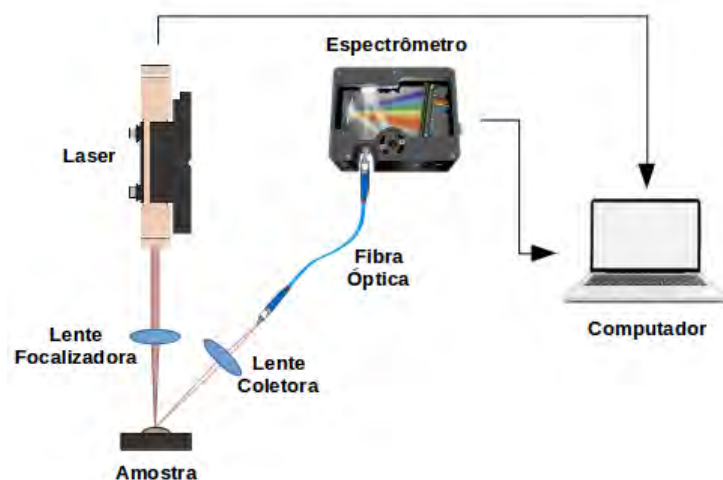


Figura 1. Esquema de um sistema LIBS de bancada convencional.

Entretanto, apesar do LIBS possuir vantagens por ser mais rápido e precisar de pouco ou nenhum preparo de amostra, um LIBS convencional continua sendo inviável para campo, dado seu tamanho e necessidades energéticas. Assim, existe a necessidade da criação de um equipamento que una todas as vantagens do LIBS com a possibilidade de se levar a técnica a campo.

2. Materiais e Métodos

2.1. Sistema LIBS

O Sistema LIBS utilizado neste projeto foi o Porta LIBS 2000 StellarNet. Ele é constituído de um laser Nd:YAG pulsado Kigre MK 367, um espectrômetro EPP2000-LR StellarNet Inc. com faixa espectral de detecção de 190 nm à 400 nm e resolução óptica em torno de 0.2 nm, um módulo de disparo, um conjunto de fibras ópticas e uma bateria para sustentar o sistema. Seu controle pelo computador bem como transferência de dados é feito através de uma porta USB 2.0.

2.2. Minicomputador

Diferentemente do LIBS de bancada, o sistema portátil deve possuir uma maior eficiência energética, devido ao fato de estar distante de uma fonte constante de energia. Isso gera uma demanda por equipamentos com menor consumo de energia, tanto os lasers e espectrômetros, quanto o computador que controla o sistema inteiro. Para este projeto, foi utilizado um minicomputador Raspberry Pi por questões energéticas e pela quantidade de portas digitais para controle de dispositivos. O Raspberry Pi é um minicomputador de custo baixo (entre 25 a 35 dólares) com a capacidade de rodar um sistema operacional Linux, com dimensões de 85 mm de comprimento e 56 mm de largura, consumo de aproximadamente 1 W (watt) e alimentação de 5 V (volts).

2.3. Controle remoto

No sistema LIBS de bancada as medições são feitas diretamente pelo operador. Entretanto, no sistema portátil isso não é possível devido a não utilização de dispositivos de interface humana (monitor, teclado, mouse etc.). Uma proposta de montagem do sistema é apresentada abaixo:

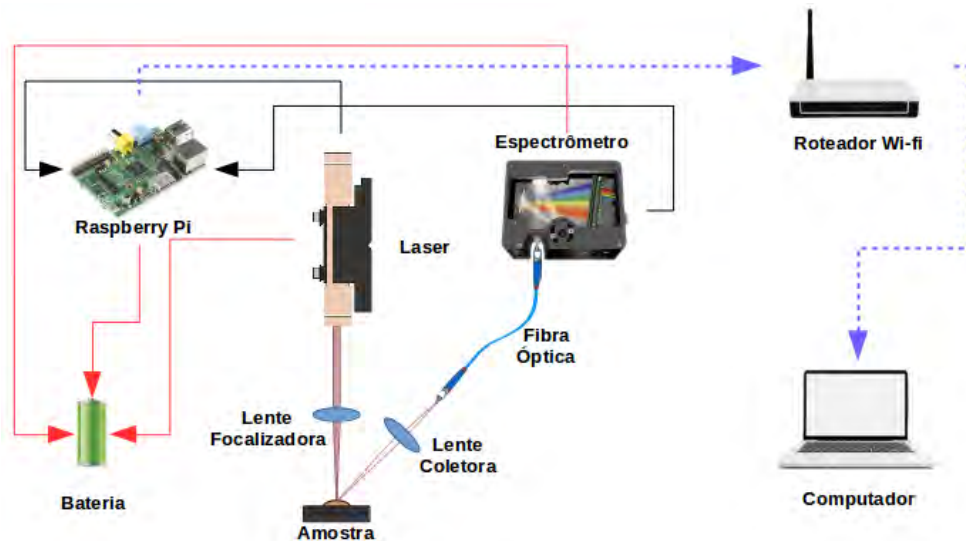


Figura 2. Diagrama simplificado de um sistema LIBS portátil.

Utilizando um adaptador de rede Wi-fi é possível fazer o Raspberry Pi se conectar na mesma rede que um computador de análise. Desse modo, o operador apenas envia um sinal para o sistema remoto que realiza todo o processo de medição e retorna os resultados. Nesse arranjo, o laser, espectrômetro e Raspberry Pi são alimentados por meio de baterias.

3. Resultados e Discussão

Com o sistema montado conforme ilustrado na Figura 2, configuramos o sistema de modo a fazer medições remotamente. Utilizando o driver do espectrômetro para Linux (REHM, 2013), desenvolvemos um programa na linguagem C para aquisição das medidas.

Para o controle do laser, utilizamos uma das GPIO (General Purpose Input Output) disponíveis no Raspberry Pi para acionar um relê e fazer o disparo. Por meio da biblioteca WiringPi implementamos essa funcionalidade no nosso software, obtendo um sistema que tanto aquisiciona o sinal quanto controla o laser, tal qual um sistema LIBS de bancada.

Por último, foi desenvolvido um programa em Python para ser executado tanto no computador remoto (chamado de *módulo cliente*) quanto no Raspberry Pi (chamado de *módulo servidor*). O módulo cliente pergunta ao usuário algumas informações como nome da amostra, número de tiros e intervalo de tempo entre tiros; tais dados são enviados por Wi-fi para o módulo servidor, que faz as medidas de acordo com os parâmetros passados e por fim retorna os espectros. Esses espectros recebidos são abertos pelo módulo cliente que exibe a medida na tela para o usuário. Uma medição em uma placa de alumínio com cinco tiros pode ser visualizada na Figura 3.

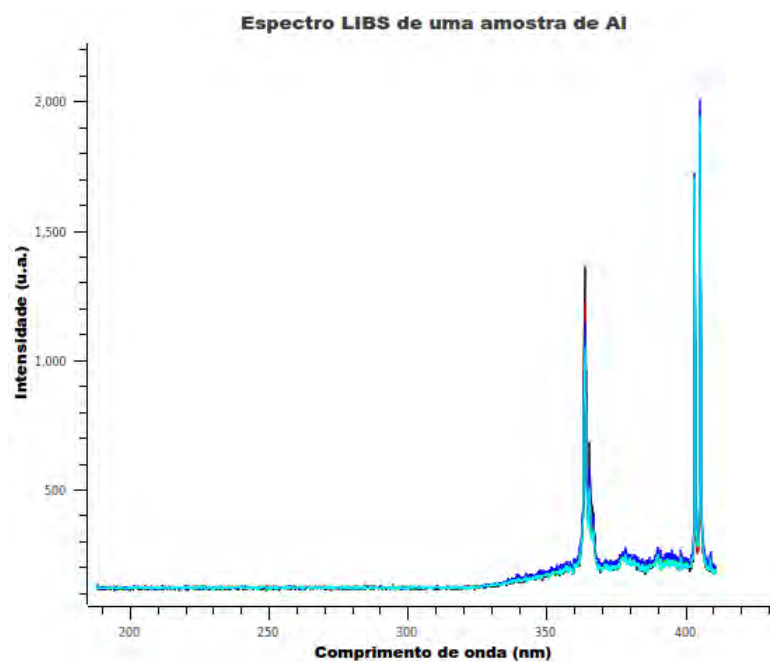


Figura 3. Medição efetuada com o sistema LIBS portátil.

4. Conclusões

Neste trabalho, foi desenvolvida uma metodologia para auxiliar na portabilidade da técnica LIBS, fazendo todo o controle de medição remotamente. Tal sistema foi desenvolvido utilizando um minicomputador Raspberry Pi executando Linux e softwares desenvolvidos em C e Python, de tal modo que todo o sistema de controle utiliza apenas ferramentas gratuitas. Com o sistema aqui desenvolvido, foi possível fazer medições à distância, obtendo automaticamente os espectros LIBS para análise de uma amostra de alumínio. Havendo uma maior robustez do aparato mecânico e óptico, espera-se poder fazer medidas em solo com precisão, de tal modo que essa técnica possa ser incorporada em um robô capaz de efetuar medições em grandes regiões.

Essa instrumentação é um importante passo no sentido de se fazer caracterizações precisas acerca de um terreno específico, de forma rápida, a baixo custo e ecologicamente favorável, para cálculo de estoque de carbono, identificação e quantificação de nutrientes, contaminantes e/ou fertilizantes, além de outras aplicações a serem desenvolvidas.

Agradecimentos

Ao CNPq (projetos nºs 403405/2013 e 479994/2013-7), à FAPESP (CEPOF – projeto nº 2013/07276-1) e à Embrapa (projetos 03.11.09.013.00.00 e 04.11.10.004.00.06.02) pelo fomento.

Referências

- HERNÁNDEZ, R. C. Aplicaciones de la técnica LIBS (Laser induced breakdown spectroscopy) a la caracterización de materiales, Encuentro Internacional de Investigadores en Material y tecnología do Plasma, Bucaramanga, Colombia, 2011, p. 22.
- LÓPEZ, S.; MEJÍA, J.; PAREJA, J.; MOLINA, A. Bioprocessos y Flujos Reactivos, Facultad de Minas, Universidad Nacional de Colombia, Sede Medellín, Colombia, 2011, p. 6.
- REHM, B. Estrella device driver for the StellarNet EPP2000 series of spectrometers, 2013. Disponível em: <<https://github.com/shugaa/estrella>>. Acesso em: 26 ago. 2014.
- SCHMIDT, S. M.; SORAUF, K. J.; MILLER, K. E. Spark-Induced breakdown spectroscopy and multivariate analysis applied to the measurement of total carbon in soil, Massachusetts, Estados Unidos, 2012, p. 7.



CANAL AZUL ELETRÔNICO: UM MODELO DE RASTREABILIDADE PARA O AGRONEGÓCIO

M.L.R.P. Dias¹, V.A.Z.C. Melo¹, E.M. Dias¹

(1) Universidade de São Paulo, GAESI/POLI/USP, Avenida Professor Luciano Gualberto, 158, 05508-970, São Paulo, SP, lidiadias@pea.usp.br, vidal_melo@pea.usp.br, emdias@pea.usp.br

Resumo: O presente artigo apresenta um modelo de rastreabilidade para o agronegócio, baseada na Plataforma de Gestão Logística Canal Azul. Essa plataforma utiliza o Canal Azul Eletrônico - CAe, que é um documento existente unicamente em formato eletrônico, que contém em si as informações necessárias para o trâmite burocrático da carga. Assim, se comparado ao processo tradicional, baseado em documentos em papel, o CAe confere agilidade à distribuição da informação, permitindo que os interessados cadastrados, sejam agentes públicos ou privados, o acessem via sistema e possam, assim, dar seguimento às suas atividades. Desde 2013, esse sistema se encontra em operação em caráter experimental alternativo, para o fluxo de informação entre os intervenientes no processo de exportação de proteína animal. Inicialmente essa autorização abarcava os portos de Navegantes e de Santos, mas, houve sua ampliação e, atualmente, o sistema está sendo utilizado também pelas unidades do Sistema Vigiagro de Itajaí, Paranaguá e Itapoá. A adoção desse sistema tem se mostrado benéfica para o setor, conforme relata a Associação Brasileira das Indústrias Exportadoras de Carnes - ABIEC como demonstram os dados levantados nos projetos piloto. Considerando a capacidade de acrescentar campos ao CAe, é possível inserir em tal documento informações que sejam pertinentes para que se possa rastrear o produto e suas características ao longo da cadeia de suprimentos.

Palavras-chave: rastreabilidade, documento eletrônico, RFID, lacre eletrônico, computação em nuvem.

ELECTRONIC BLUE PATH: A TRACEABILITY MODEL FOR AGRIBUSINESS

Abstract: This paper proposes a traceability model for agribusiness, based on the Blue Path Logistics Management Platform. This platform is based on the Electronic Blue Path - CAe, a document that exists only in electronic format, which contains the information necessary for cargo bureaucratic process. Thus, compared to the traditional process, which is based on paper documents, CAe gives agility to the information distribution, allowing registered stakeholders, both public and private, access the information through the system and thus execute their activities. Since 2013, this system has been in operation in alternative experimental basis for the flow of information between those involved in the process of export of animal protein. Initially this authorization encompassed the ports of Navegantes and Santos, currently it was expanded, being also used by Vigiagro System units at Itajaí, Paranaguá and Itapoá. The adoption of this system has been shown to be beneficial for the industry, as reported by the Brazilian Association of beef exporters - ABIEC and the data collected in the pilot projects. Considering the ability of CAe to add and customize fields to its structure, it is viable to increase fields containing relevant information to track and trace the product and its features along the supply chain.

Keywords: tracking, electronic document, RFID, electronic seal, cloud computing.

1. Introdução

A cadeia de suprimentos do agronegócio é composta por diversos atores, tanto do âmbito público quanto do privado. A quantidade de atores é variável, visto que cada cadeia tem a sua peculiaridade. As variações podem ocorrer em função da quantidade de fornecedores, do mercado de destino (interno ou externo), dos agentes públicos intervenientes (por exemplo, nos termos do art. 4º, da Lei nº 7889/89, a inspeção pode ser realizada pelo Serviço de Inspeção Federal, Estadual ou Municipal, respectivamente: SIF, SIE ou SIM), e da quantidade e da natureza dos documentos necessários para que o produto chegue ao comprador (ilustrativamente, Certificado Sanitário Internacional - CSI e Certificado Sanitário Nacional - CSN).

O presente trabalho avalia a adoção do Canal Azul Eletrônico (CAe) como um modelo de rastreabilidade para as cadeias de suprimentos do agronegócio. O CAe é um documento, existente unicamente em formato eletrônico, que contém as informações necessárias para o trâmite burocrático da carga. Este documento é transmitido para a retaguarda do sistema via internet e lá gravado. Assim que o documento é armazenado na retaguarda, ele fica disponível aos usuários pré-cadastrados, que podem acessá-lo via sistema, e, ainda, no lacre eletrônico utilizado para a lacração do contêiner. Vale ressaltar que o grau de acesso do usuário é previamente determinado. (DIAS et al., 2013 e DIAS et al., 2014).

Considerando a possibilidade de agregar informações ao CAe, é possível inserir dados pertinentes para a rastreabilidade do produto ao longo da cadeia, como, por exemplo, momento, local e responsável pela recepção e pela expedição do item rastreado. Pode-se, também, agregar informações relevantes, como os agrotóxicos utilizados no produto e a sua quantidade.

2. Materiais e Métodos

O sistema utiliza as seguintes tecnologias: identificação por radiofrequência (RFID - *Radio Frequency Identification*), comunicação por campo de proximidade (NFC - *Near Field Communication*), computação em nuvem (*cloud computing*), Infraestrutura de Chaves Públicas (ICP-Brasil), XML - *Extensive Markup Language*, *tamper proof* e mobilidade.

2.1. Descrição do modelo teórico

O presente modelo, concebido e desenvolvido para os fins expostos no presente artigo, baseia-se nas premissas de agilidade, baixo custo, segurança e validade jurídica (garantida pela obediência à Medida Provisória 2200-2 e ao Decreto 3996, ambos de 2001).

Ele estabelece a criação do CAe, que é um documento existente unicamente de forma eletrônica, gerado por ente autorizado, que insere a informação através de dispositivo móvel (no caso do ente autorizado ser um agente público o documento é munido de fé pública), assinado digitalmente, gravado em lacre eletrônico, que lacra a carga a ser transportada, enviado para a retaguarda do sistema através via internet e distribuído aos demais intervenientes da cadeia de suprimentos, conforme seu grau de acesso pré-determinado.

Os dispositivos móveis adotados para a captura da informação e a nuvem de dados utilizada para o processamento e a distribuição das informações aos demais atores seguem os padrões disponíveis no mercado, o que garante variedade de fornecedores e fácil acesso aos produtos.

As figuras 1 e 2 apresentam o modelo operacional.

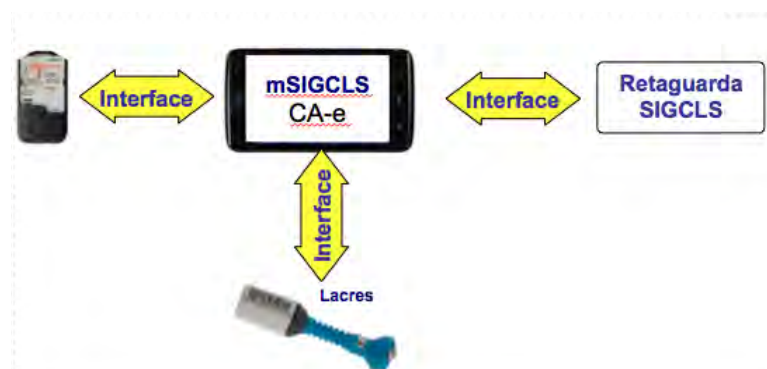


Figura 1. Representação do modelo operacional do CAe. FONTE: Dias et al., 2013.

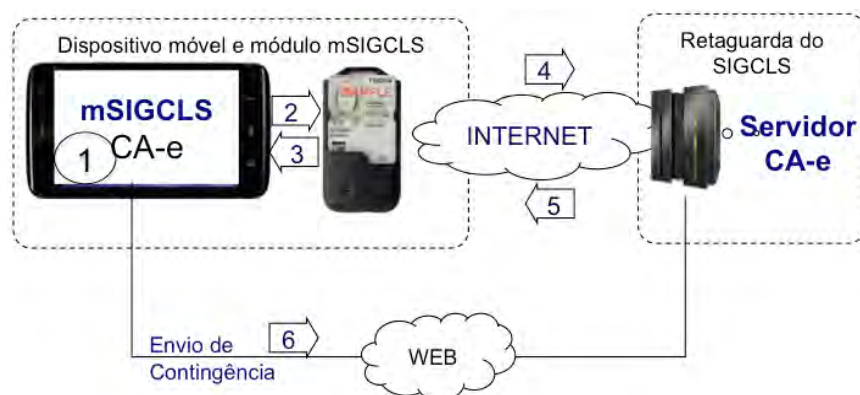


Figura 2. Representação do modelo operacional com retaguarda. FONTE: Dias et al., 2013.

2.2. Projeto

A fim de se testar o modelo ora proposto foram realizados dois pilotos, um em São Paulo (carga saindo de uma planta em Lins, com destino ao Porto de Santos), outro em Santa Catarina (carga saindo de uma planta em Seara, com destino ao Porto de Navegantes), ambos com cerca de 500Km,

Nesses pilotos foram verificados os tempos para se completar o processo tradicional e o processo proposto. Os tempos medidos foram: deslocamento do veículo entre a indústria e o terminal portuário, entre presença de carga concluída e a finalização do processo tradicional (retirada do documento com deferimento ou indeferimento pela Vigiagro do contêiner), total do processo tradicional e do processo eletrônico (ambos com início na lacração na planta) e análise da documentação eletrônica pela Vigiagro.

Os tempos incluem: os dias em que a Vigiagro não possui operação (domingos em SP e sábados e domingos em SC), coleta da documentação que veio com a carga no terminal portuário, transporte da documentação para o despachante aduaneiro, emissão do requerimento pelo despachante aduaneiro, entrega do requerimento para a Vigiagro, análise do requerimento pela Vigiagro, retirada do documento na Vigiagro com deferimento ou indeferimento do contêiner.

3. Resultados e Discussão

Os tempos medidos ao longo dos pilotos demonstraram que: nenhuma carga sai da indústria e é liberada em 24 horas e que somente entre 5% e 10% dos casos são feitos em até 48 horas. A tabela 1 apresenta com maiores detalhes os tempos verificados.

Tabela 1. Resultados obtidos a partir dos dois projetos piloto (Lins/Santos - SP e Seara/Navegantes - SC): tempos medidos ante o processo tradicional e o processo baseado no uso do CAe.

	Piloto 1	Piloto 2
Local de saída e chegada	Lins/Santos, SP	Seara/Navegantes, SC
Distância (em Km)	cerca de 500Km	cerca de 500Km
Tempo médio de deslocamento entre a indústria e o terminal portuário	57h 41m 03 seg	60h 55min 3seg
Tempo médio para concluir o processo após a presença de carga	57h 27min 38seg	109h 59min 53seg
Tempo total médio do processo tradicional	110h 30min 10seg	200h 49min 30seg
Tempo para análise dos documentos eletrônicos pelo Vigiagro	3min 58seg	3min 30 seg
Tempo médio economizado com a processo eletrônico (lacração e presença de carga)	57h	109h

4. Conclusões

Considerando os dados levantados pode-se concluir que é possível reduzir, em média, 57 horas no caso de São Paulo e 109 horas no caso de Santa Catarina, o que representa uma enorme economia para o setor, de maneira que, a economia de tempo que o sistema proposto viabiliza importa uma economia expressiva para a cadeia logística e, portanto, um ganho em competitividade. O sistema apresentado permite, também, rastrear o trâmite documental da carga, traçando o seu histórico e, assim, a rastrear sua cadeia de custódia.

Tendo em vista os claros benefícios do sistema e a sua maleabilidade, no sentido de permitir acrescentar campos ao CAe, é possível inserir em tal documento as informações relevantes para o rastreamento dos produtos agropecuários ao longo de sua cadeia de suprimentos (natureza, quantidades, etc.), e, dessa forma, agregar os benefícios da rastreabilidade ao setor.

Agradecimentos

Agradecemos o apoio da FINEP - Inovação e Pesquisa, que financiou o projeto “Sistema de Gestão e Automação da Cadeia Logística Portuária” (Cadeia Logística Segura - CAD. LOGSEG.), através do Convênio nº 01 09.0200.02, do Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento, em particular da Secretaria de Defesa Agropecuária - SDA, do Serviço de Inspeção Federal - SIF e do Sistema de Vigilância Agropecuária Internacional - Vigiagro.

Agradecemos, também, a Associação Brasileira das Indústrias Exportadoras de Carnes - ABIE, a Associação Catarinense de Avicultura - ACAV e o Sindicato da Indústria de Carnes e Derivados no Estado de Santa Catarina - SINDICARNE.

Referências

- ABIEC. 1404101P. Objeto: Prorrogação do uso do Canal Azul Eletrônico.
- BRASIL. Presidência da República Casa Civil. Subchefia para assuntos jurídicos. Lei nº 7.889/89. Disponível em: <http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/Leis/L7889.htm>. Acesso em 10 set. 2014.
- DIAS, M. L. R. P. ; MELO, V. A. Z. C. ; PEREIRA, E. A. M. ; VARGAS, J. L. R. ; AVILA, C. P. ; DIAS, E. M. . Blue Path for Exports of Animal Protein. In: 12th WSEAS International Conference on Computational Intelligence, Man-Machine Systems and Cybernetics (CIMMACS'13), 2013, Nanjing. Anais do 12th WSEAS International Conference on Information Security and Privacy (ISP'13). Nanjing, 2013.
- DIAS, M. L. R. P. ; MELO, V. A. Z. C. ; PEREIRA, E. A. M. ; ROCHA, D. ; VARGAS, J. L. R. ; AVILA, C. P. ; DIAS, E. M. . Customized e-Doc to expedite the Brazilian animal protein export process by sea. International Journal of Systems Applications, Engineering & Development, v. 8, p. 221-229, 2014.
- MAPA. SDA. DIPOA. CGVA. Nota técnica DIPOA/VIGIAGRO nº 001/2013. 21 mar. 2013.
- MAPA. SDA. DIPOA. CGVA. Nota técnica conjunta DIPOA/VIGIAGRO nº 1/2014. 09 mai. 2013.
- MAPA. SDA. Gabinete. Ofício nº 079/2013. 28 mar. 2013.
- MAPA. SDA. Gabinete. Ofício nº 385/2014. 09 mai. 2014.



TRANSMITÂNCIA DE MICROONDAS, COMO MÉTODO NÃO-INVASIVO PARA A MEDIDA DA UMIDADE DO SOLO, EM RHIZOBOX, UTILIZANDO ANTENAS DE MICROFITA

P.S. de P. Herrmann¹, V. Sydoruk², S. Jahnke², F. Fiorani², U. Schurr²

(1) Embrapa Labex Europa, Institute of Bio-Goescience 2, 52428, Jülich, NWF, Alemanha, p.herrmann@fz-juelich.de

(2) Forschungszentrum Jülich / IBG-2: Plant Sciences, Jülich, Germany, v.sydoruk@fz-juelich.de, s.jahnke@fz-juelich.de, f.fiorani@fz-juelich.de, u.schurr@fz-juelich.de

Resumo: Para a determinação não-invasiva de umidade do solo volumétrico (θ_v (%)), um sistema de micro-ondas com base na transmissão de ondas eletromagnéticas na faixa de frequência de cerca de 5 GHz foi desenvolvido, utilizando antenas de microfitas. As antenas foram colocadas em ambos os lados de um vaso em forma de paralelepípedo fino para investigações raízes, os chamados rhizobox. A avaliação é feita através de parâmetros de dispersão (conhecido como parâmetros S) descrevendo dispersão e propriedades dielétricas de um solo. As curvas de calibração para três meios porosos são apresentados, neste caso foram utilizados dois tipos de solo usados para investigação de raiz, os quais são: o “Nullerde - Einheitserde Typ 0 - Einheitserde- und Humuswerke, e um substrato turfa-areia-pomes – “Dachstaudensubstrat Somi 513”; e microesferas de vidro. Além disso, o perfil de umidade do solo em profundidade de um rhizobox é mostrado e a permeabilidade à água do solo para o substrato de turfa, areia, pedra-pomes é calculado. Os resultados apresentados neste trabalho mostram um potencial de microondas usando técnica de transmitância para a determinação de não-invasiva de θ_v , bem como em estudos de propriedades físicas de um solo e para o controle da distribuição 2D θ_v em um solo, que irá permitir uma melhor compreensão das raízes crescimento.

Palavras-chave: microondas, transmitância, umidade do solo, microfita, caixa rizo

MICROWAVE FIELD TRANSMITTANCE TECHNIQUE BASED ON MICROSTRIP PATCH ANTENNAS AS A NON-INVASIVE TOOL FOR DETERMINATION OF SOIL MOISTURE IN RHIZOBOXES

Abstract: For non-invasive determination of volumetric soil moisture, θ_v (%), a microwave system based on transmittance of electromagnetic waves in the frequency range close to 5 GHz was developed using microstrip patch antennas. The antennas were placed on both sides of a thin parallelepiped-shaped pot for roots investigations, so-called rhizobox. The evaluation is made using scattering parameters (known as S-parameters) describing dispersion and dielectric properties of a soil. Calibration curves for three porous media are presented for two soils, the Nullerde - Einheitserde Typ 0 - Einheitserde- und Humuswerke, and a peat-sand-pumice substrate - Dachstaudensubstrat SoMi 513; and one for glass beads. Additionally, the profile of soil moisture in depth of a rhizobox is shown and the soil water permeability for peat-sand-pumice substrate is calculated. The results presented in this work show a potential of using microwave transmittance technique for non-invasive determination of θ_v as well as for studies of physical properties of a soil and for monitoring 2D θ_v distribution in a soil which will allow better understanding of roots growth.

Keywords: microwave technique, transmittance, soil moisture, microstrip patch antennas, rhizobox

1. Introduction

New tools or approaches are considered to be important for investigation and evaluation of soil-water-plant interactions in the plant phenotyping investigations (FIORANI; SCHURR, 2013). One of the central points that determine root system response to water availability is those that water is usually non-homogeneously distributed in a soil and that heterogeneity significantly increases when drought stress occurs. Thus the development of non-invasive instruments and sensors which allow measuring the soil moisture distribution would open up new approaches to investigate plant strategies dealing either with low water content or, in particular, with heterogeneities in water availability during periods of drought cycles.

To explore the usage of scattering parameters (S-parameters) at frequency range close to 5 GHz a system with microstrip patch antennas was developed. The antennas were placed on both sides of a rhizobox, which allows measuring non-invasively soil moisture in the box (HERRMANN et al, 2014). Rhizoboxes are normally used to study root growth during plant development and can be applied in the investigations of a root performance. The variation of water content distribution over time was monitored under laboratory conditions.

2. Materials and Methods

Each antenna was designed as a $\lambda/2$ -resonant microstrip patch antenna (CATALDO et al, 2009) on a circuit board with a thickness of 1.5 mm and a dielectric constant, $\epsilon_{r,sub}$, of 4.4. The antenna was 15 mm in both width and length. A Vector Network Analyzer (ZNB 8, Rohde & Schwarz), is a well-known commercial equipment, and was used to measure changes of scattering parameters (in dBm) at resonant frequency of about 4.8 GHz for each antenna. The network analyzer has a wide dynamic range (up to 140 dB) and ease of operation. The frequency ranges is from 9 kHz to 40 GHz. The transferred, S_{21} , and the reflected, S_{11} and S_{22} , s-parameters were measured with a resolution of 6×10^{-3} dBm. The setup (see Figure 1a) was applied to measure non-invasively soil moisture in rhizoboxes made from Plexiglas and PVC. The boxes had a length of 315 mm, a width of 200 mm, about 5 mm thick walls and were filled with soil. There were two different sizes of rhizoboxes with an internal thickness of either 20 or 40 mm.

To obtain soil moisture profiles positioning system (Feinmess Dresden GmbH) was used to move the antennas with steps at 5 mm, each 4 sec, to displacement and measurement, in vertical direction (length) of the rhizoboxes. The distance between the microstrip antennas was kept constant of 33.5 mm and 61.2 mm for the 20 mm and 40 mm thick rhizoboxes, respectively. We used three different porous media (PM): Nullerde (Einheitserde Typ 0, Einheitserde- und Humuswerke Gebr. Patzer GmbH & Co. KG), peat-sand-pumice substrate (Dachstauden-substrat SoMi 513, Hawita GmbH, Vechta, Germany) (organic matter content of 19.1%) and glass beads (particles size – 0.5 mm) for which calibration curves were obtained by measuring S_{21} and using nine specially designed pots of about 56 mm in diameter that were placed inside a rhizobox (see Figure 1b). The pots were prepared to have the same bulk density of a soil and its different volumetric moisture, θ_v . The bulk densities (ρ_b) of the PM used in the experiments were: $\rho_b = 0.597$ g/cm³ (peat-sand-pumice substrate); $\rho_b = 0.298$ g/cm³ (Nullerde) and $\rho_b = 1.4$ g/cm³ (glass beads).

To investigate changes in water distribution, the rhizobox was filled with peat-sand-pumice substrate and 40 ml of deionized water spread uniformly on the top of the dry sample. The rhizobox was then scanned using microstrip antennas every 5 to 30 min over a time period of 2 days. The experiments were made under laboratory conditions at temperature of about 25°C and relative humidity of ~30%. To control the devices and collect the data a LabView based program was used.

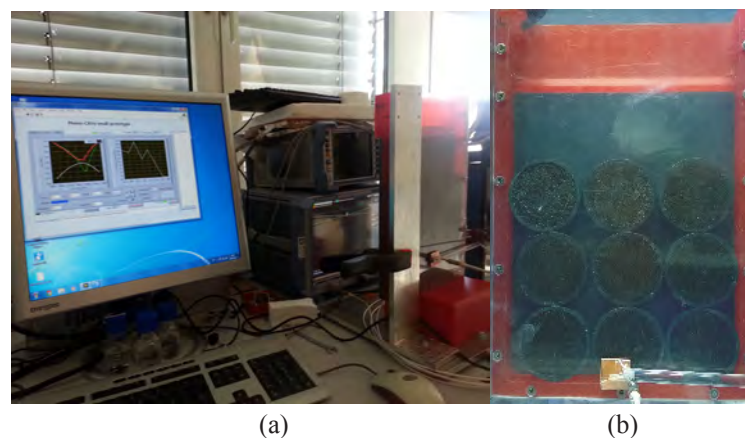


Figure 1. (a) Experimental setup with rhizobox on the left side. (b) Rhizobox with nine pots prepared for calibration data acquisition.

3. Results and Discussion

The evaluation of S_{21} dependence on thickness of a rhizobox (20 mm and 40 mm) were made using deionized (DI) water and peat-sand-pumice substrate with $\theta_v = 33.4\%$. Table 1 shows the results obtained during the experiment. It is visible that S_{21} increased approximately in 2 times (meaning decreasing of the transferred power in 2 orders of magnitude, see definition of S-parameters) due to increasing of the rhizobox thickness.

Table 1. Values of S_{21} -parameter measured at resonant frequency of antennas for 20mm-rhizobox filled with pure water and for rhizoboxes with different sizes filled with peat-sand-pumice substrate.

Substrate	Internal thickness of rhizobox	
	20 mm	40 mm
	S_{21} (dBm)	
Deionized water	- 26.369	---
Soil with $\rho_{ds} = 0.593 \pm 0.008$ g/cm ³ and $\theta_v = 33.4\%$	-18.666	-35.231

Calibration data (S_{21} (dBm) vs. θ_v (%)) obtained for three different PM and their linear/polynomial fitting models are shown in Figure 2 and Table 2. The experiments were done for two kinds of soil (Nullerde and peat-sand-pumice substrate) and for glass beads. The 20 mm rhizoboxes were only measured during this experiment.

Nine specially designed pots were used having a PM with different volumetric moisture as it was mentioned above (see Figure 1b). When porous media is relatively dry, before 27% of the θ_v , the behavior of the calibration curves is almost independent of the PM type. A small shift is observed due to both the density of soil and most likely relative permittivity of the media. At higher values of moisture content the soil electrical conductivity plays a crucial role. In this case it is possible to observe a pronounced deviation in the shape of the calibration curve for peat-sand-pumice substrate as it has relatively high electrical conductivity and the behavior can be explained by decreasing of the transferred signal due to increasing of the absorption by this type of soil. Therefore, differences in the PMs physical-chemical properties could give a reasonable explanation of the obtained results, as they would play an important role in interaction of the electromagnetic waves with the soil-water system at this microwave frequency range.

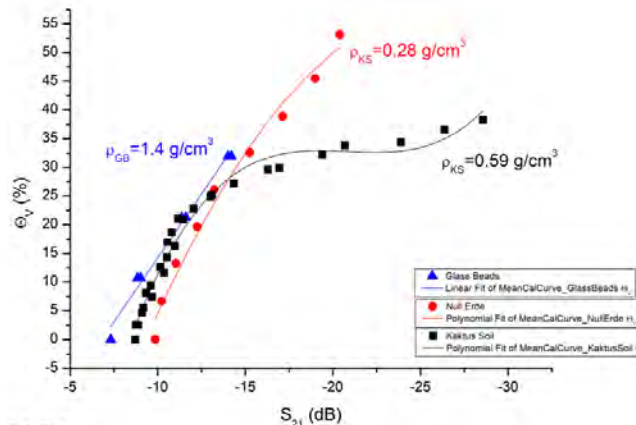


Figure 2. Calibration curves (S_{21} versus θ_v) for two kinds of soil: Nullerde (●) and peat-sand-pumice substrate (■); and for glass beads (▲). Colored values showed on the plot are bulk density of dry soils.

Table 2. Fitting parameters of the linear and polynomial equations for different models that are used to describe the calibration curves obtained for measured samples: glass beads (line), Nullerde (2nd order polynomial) and peat-sand-pumice substrate (3th order polynomial).

	Constant	S_{21}	S_{21}^2	S_{21}^3	R^2
Glass beads	-30.3579	-4.4579	-----	-----	0.9938
Nullerde	-83.0372	-10.8667	-0.2111	-----	0.9798
Peat-sand-pumice substrate	-127.1078	-23.2650	-1.1216	-0.0179	0.9799

Using the temporal changes of the soil water profiles it is possible to evaluate the soil water permeability. The result of such investigation is shown in the Figure 3. At the beginning of the experiment the volumetric soil moisture, θ_v , at 40 mm below the top of the soil was 31.8% and at 110 mm it was 3.8%. After 2 days θ_v became similar (3.6%) at both positions. The equations that fit the data over time were 3rd order polynomial and linear for 40 mm and 110 mm distances, respectively. Using these data the soil water permeability was calculated to be about 0.156 cm h⁻¹. Referring to Soil Survey Staff, (1999) and Vogel, (2000) the permeability class of this sample can be considered as low.

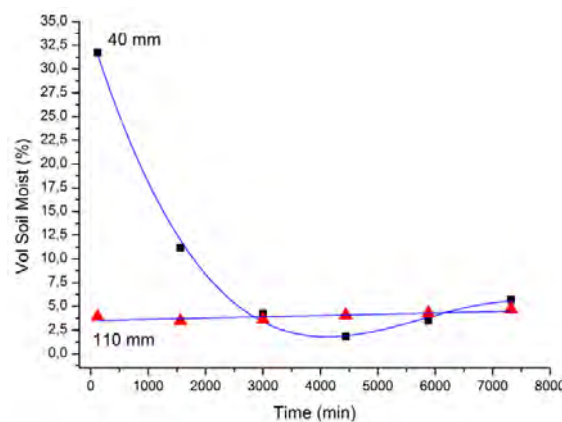


Figure 3. Volumetric soil moisture (θ_v) dependence on time measured at different depths from the top of soil: 40 mm (■) and 110 mm (▲). The information is used to obtain the permeability of Nullerde soil placed in the 20mm-rhizobox.

4. Conclusions

The obtained results allows to conclude that the developed non-invasive microwave method using microstrip antennas is an innovative sensing method to measure the water status in rhizoboxes filled with soil. The method can be used to investigate the growth of plant roots together with soil physics properties. Such approach gives an opportunity to apply it for studying and monitoring 2D soil moisture distribution in rhizoboxes.

Acknowledgments

Forschungszentrum Jülich (FZJ/Jülich) / IBG-2: Plant Science for the support and facilities; Jülich Plant Phenotyping Center (JPPC) as well the Enabling Technologies group for good discussion and for the opportunity to use their laboratories. The coordinator of the Embrapa Labex Europe Program, Agropolis, Montpellier, France. The project of common interest (PCI – Embrapa/FZJ) number DZ002947.

References

- FIORANI, F.; SCHURR, U.. Future Scenarios for Plant Phenotyping, *Annual Review of Plant Biology* 64, 267 – 291, 2013.
- CATALDO, A.; MONTI, G.; De BENEDETTO, E.; CANNAZZA, G.; TARRICONE, L.. A noninvasive resonance-based method for moisture content evaluation through microstrip antennas, *IEEE Transactions on Instrumentation and Measurement* 58(5), 1420-1426, 2009,
- Soil Survey Staff. *Soil Taxonomy A Basic System of Soil Classification for Making and Interpreting Soil Surveys*. Agricultural Handbook No. 436. U.S. Government Printing Office Washington, DC, 1999.
- VOGEL, H. J.. A numerical experiment on pore size, pore connectivity, water retention, permeability, and solute transport using network models. *European Journal of Soil Science* 51, 99-105, 2000.
- HERRMANN, P.S.P.; SYDORUK, V.; WINDT, C.; JAHNKE, S.; FIORANI, F.; SCHURR, U. IN.: *TERENO International Conference*, University of Bonn, Bonn, Germany, 2014.

Instrumentação em nanotecnologia





DETERMINAÇÃO DAS FRAÇÕES POLARES E APOLARES DA SUPERFÍCIE DE FILMES BIOPOLIMÉRICOS POR MEDIDA ESTATICA DE ÂNGULO DE CONTATO

O.B.G. Assis¹, D. de Britto²

(1) Embrapa Instrumentação, Rua XV de Novembro, 1452, 13561-206 São Carlos, SP, odilio.assis@embrapa.br

(2) Embrapa Semiárido, BR 428 Km 152, 56302-970 Petrolina, PE, douglas.britto@embrapa.br

Resumo: Empregou-se sistema ótico automatizado de medida de ângulo de contato para a determinação das frações polares e dispersivas em superfícies de filmes biopoliméricos de características distintas (quitosana e de zeínas), de interesse à confecção de embalagens. O método de gota sessile estático mostrou-se apropriado para a determinação das frações constituintes empregando a relação harmônica de Wu.

Palavras-chave: ângulo de contato, energia superficial, filmes biopoliméricos, quitosana, zeínas.

DETERMINATION OF POLAR AND NONPOLAR FRACTIONS ON BIOPOLYMERIC FILMS SURFACES BY STATIC CONTACT ANGLE MEASUREMENT

Abstract: An optical automated system for contact angle measurement was used in the determination of polar and dispersive fractions on biopolymeric distinct films (chitosan and zein proteins) of interest to the manufacture of packaging. The static sessile drop method showed to be suitable for the determination of the constituent fractions by using the harmonic relation as proposed by Wu.

Keywords: contact angle, surface energy, biopolymeric films, chitosan, zein.

1. Introdução

Biopolímeros são definidos como estruturas de padrões repetitivos produzidas por organismos vivos, ou seja, são biomoléculas dispostas de forma ordenada (VERT et al., 2012). Os biopolímeros não se distinguem dos polímeros sintéticos (a partir do petróleo) apenas por sua constituição estrutural, mas também por apresentarem uma série de propriedades funcionais como bioadesão e biocompatibilidade, grupos ativos (com atividade biocida como antifúngica e bactericida) e, na maioria dos casos, solubilidade em água. Estas características têm sido exploradas em diferentes segmentos biotecnológicos como na confecção de embalagens e revestimentos protetores em alimentos (ASSIS & BRITTO, 2014), no processamento de compostos antimicrobianos naturais (SILVA et al., 2010), na confecção de *scaffolds* para a engenharia de tecidos e em dispositivos de liberação controlada de fármacos e (OLIVEIRA et al., 2013), por exemplo.

Um aspecto fundamental da estrutura de um biopolímero é a ocorrência de heterogeneidades estruturais como a presença de “porções” com terminações hidrofóbicas e hidrofílicas ao longo de sua cadeia, sendo assim fundamental a caracterização da predominância dessas porções para a definição de potenciais aplicações. Esta caracterização pode ser conduzida pelo grau de molhabilidade e pelo balanço energético da superfície através de medidas do ângulo de contato de uma gota líquida sobre a superfície polimérica.

Para estimar esta interação considera-se uma gota em contato com uma superfície plana, definindo assim o ângulo em função da tensão em três diferentes interfaces: líquido-sólido (γ_{ls}), líquido-gás (ar) (γ_{lg}) e sólido-gás (γ_{sg}), como ilustrada na Figura 1. O equilíbrio entre essas grandezas é medido pela tangente de acordo com a relação de Young: $\gamma_{lg} \cos \theta = \gamma_{sg} - \gamma_{sl}$

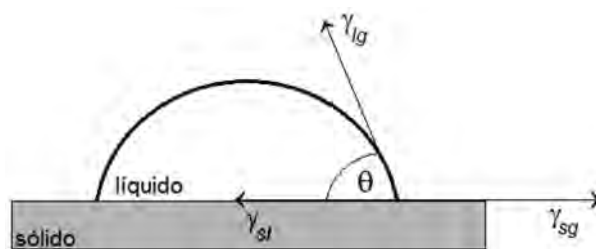


Figura 1. Definição de ângulo de contato em uma interface sólido-líquido-gás.

Neste sistema, duas quantidades podem ser numericamente avaliadas: o ângulo de contato θ e, por conseguinte, a tensão líquido-gas (γ_{lg}). Temos assim a molhabilidade como o equilíbrio entre duas forças atuantes: o trabalho de adesão (W_a) e o trabalho de coesão (W_c). O primeiro promove o espalhamento do líquido sobre a superfície e o segundo limita a área de contato. A combinação algébrica dessas forças é expressa pela relação de Young-Dupré (SCHRODER, 1999).

Arbitrariamente estabelece-se que a água molha uma superfície quando $0^\circ < \theta < 90^\circ$ e não molha quando $90^\circ < \theta < 180^\circ$ (SHAW, 1975). Em outras palavras um ângulo inferior a 90° indica que a superfície tende a ser hidrofílica e valores superiores a este, hidrofóbica. Contudo, a interação com uma superfície que possui baixa energia livre superficial (como os biopolímeros) é melhor descrita em função da média harmônica, segundo relação genérica proposta por Wu (1971), como:

$$\gamma_i(1 + \cos \theta_i) = 4 \left(\frac{\gamma_i^d \gamma_s^d}{\gamma_i^d + \gamma_s^d} + \frac{\gamma_i^p \gamma_s^p}{\gamma_s^p + \gamma_i^p} \right), i = 1, 2 \quad (1)$$

Nos quais os sobrescritos p e d indicam polar e disperso (não-polar) respectivamente. Assim empregando dois líquidos com γ_1^d e γ_2^p conhecidos (água e óleo, por exemplo) podemos inferir as interações que ocorrem entre o líquido e o sólido (como dipolo - dipolo, dipolo induzido - dipolo, ligações de hidrogênio, etc). Neste trabalho, o método de gota sessile estático (SCHRODER, 1999), foi utilizado para a medida dos ângulos e em dois tipos de filmes com características distintas: o polissacarídeo quitosana (altamente hidrofílico) e as proteínas zeínas (tipicamente hidrofóbicas), materiais estes largamente avaliados em aplicações como coberturas comestíveis e no desenvolvimento de embalagens e bioplásticos.

2. Materiais e Métodos

Filmes de quitosana e de zeínas (ambos da Aldrich e na concentração de $2,0 \text{ gL}^{-1}$), foram separadamente processados por *casting*, segundo procedimento corrente empregado na Embrapa instrumentação (FORATO et al., 2013). Para os filmes de proteína adicionou-se 0,5% em massa de ácido oleico como plastificante. As molhabilidades foram estimadas pela medida do ângulo de água deionizada em gotas em volumes próximos a $5 \mu\text{L}$ em sistema CAN101 Optical Contact Angle Meter (KSV Instruments), seguindo norma ASTM D 5725 - 99. O registro dos ângulos foi realizado de forma automática por software residente e o cálculo tomado como a média dos ângulos ao longo de 60 segundos após o contato líquido-superfície. A Figura 2 ilustra os esquema do sistema CAN101 e a captura de tela no programa de análise para uma gota de água. O cálculo da energia livre foi realizado pelo método "Harmonic Mean of Wu", levando em consideração as contribuições das partes polar e dispersiva em dois líquidos: água deionizada (Milli-Q) e etilenoglicol.

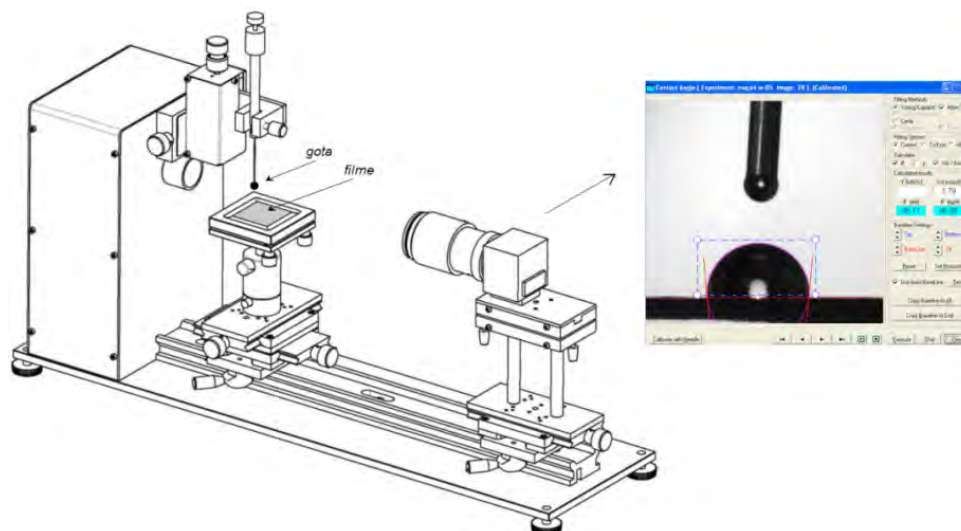


Figura 2. Imagem ilustrativa da montagem do sistema CAN101 (KSV, 2008) e uma imagem real da captura de tela e análise de uma gota de água sobre filme de quitosana.

3. Resultados e Discussão

Temos na Figura 3 os comportamentos típicos da evolução dos ângulos de molhabilidade medidos com água (composto polar) e etilenoglicol (predominância apolar) sobre as superfícies dos filmes de quitosana (polissacarídeo hidrofílico) e daqueles processados com zeínas (proteínas hidrofóbicas). Nota-se uma inversão com respeito à estabilização dos ângulos, após os primeiros segundos de medida. Para as medidas em água, temos na

quitosana, como esperado baixos ângulos (elevado grau de hidrofiliidade superficial). Os baixos ângulos indicam alta molhabilidade e espalhamento da gota sobre a superfície (predominância de forças de adesão W_a). A histerese observada (queda inicial de aproximadamente 43° a uma estabilização em 22°) é típica de biopolímeros nos quais há forte interação entre a superfície e o líquido. Comparado com os ângulos da água nos filmes de zeínas, vemos altos valores de ângulos (em torno de 105°) característicos de superfícies hidrofóbicas. A histerese neste caso é bastante sutil, indicado uma estabilidade da gota sobre a superfície, o que corrobora com a predominância, neste caso, de forças de coesão (W_c).

Esse comportamento é invertido quando os ensaios são conduzidos com a solução apolar (etilenoglicol). Neste caso, os maiores ângulo (baixa molhabilidade) são registrados para os filmes de quitosana e a melhor molhabilidade ocorre sobre a superfície hidrofóbica (zeínas). Tal comportamento é esperado e encontra-se em boa concordância com os valores disponíveis na literatura. Detalhes dos mecanismos que predominam em uma superfície podem ser encontrados em FARRIS et al., 2011.

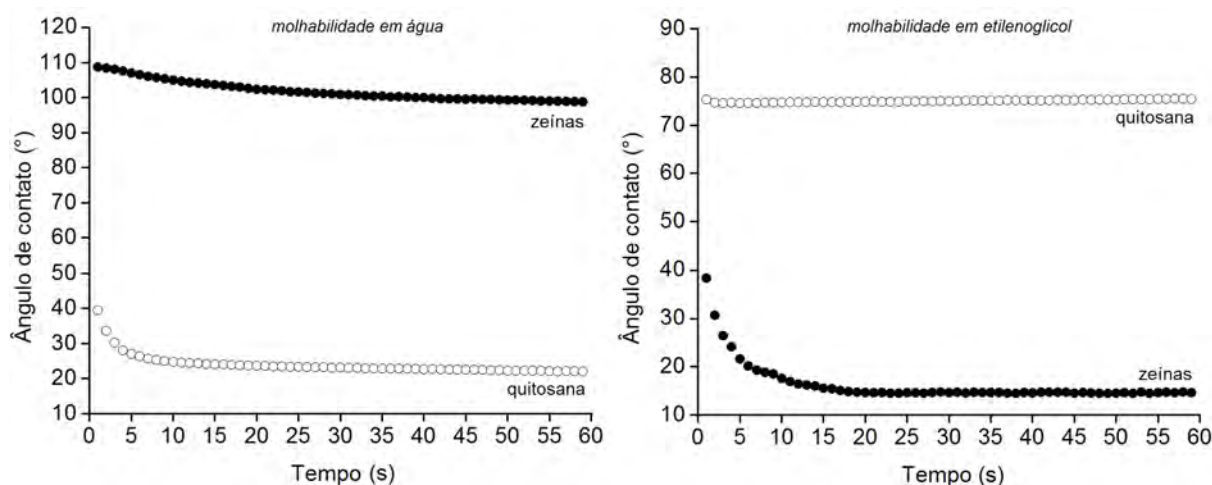


Figura 3. Variação do ângulo de contato com o tempo, conforme médias medidas sobre as superfícies de filmes de zeínas e de quitosana para líquido polar (água) e apolar (etilenoglicol).

Com base nas medidas dos ângulos e empregando a relação de Wu (eq. 1), calcula-se as frações polares e apolares assim como a energia superficial de cada biopolímero avaliado (Tabela 1), confirmando uma maior densidade de sítios apolares (dispersivos) sobre a superfície da dos filmes de zeínas.

Tabela 1. Valores para as Energias Superficiais (E.S.) dispersiva, polar e total (em mN/m).

Filme	E.S. Dispersiva	E.S. Polar	E.S. Total
quitosana	$6,7 \pm 1,0$	$28,6 \pm 6,0$	$35,5 \pm 5,1$
Zeínas	$54,0 \pm 3,1$	$14,8 \pm 0,5$	$67,0 \pm 3,0$

4. Conclusões

A técnica mostra-se adequada na determinação das frações constituintes de biopolímeros. A quitosana por se tratar de um material hidrofílico, apresenta uma fração superior de sítios polares (em torno de 80%) enquanto nos filmes a base de zeínas, a relação é relativamente proporcional. Nestes aproximadamente 81% dos grupos são apolares, caracterizando assim o caráter fortemente hidrofóbico dessas proteínas.

Agradecimentos

Ao CNPq e Rede AgroNano (Embrapa) por recursos disponibilizados.

Referências

- ASSIS, O.B.G.; BRITTO, B. Revisão: coberturas comestíveis protetoras em frutas: fundamentos e aplicações. Brazilian Journal of Food Technology, Campinas, v. 17, n. 2 p.87-97, 2014.
- FARRIS, S.; INTROZZI, L.; BIAGIONI, P.; HOLZ, T.; SCHIRALDI, A.; PIERGIOVANNI, L. Wetting of Biopolymer coatings: Contact angle kinetics and image analysis investigation. Langmuir. v.27, p.7563–7574, 2011.
- FORATO, L.A.; BRITTO, D.; SCRAMIN, J.A.; COLNAGO, L.A.; ASSIS, O.B.G. Propriedades mecânicas e molhabilidade de filmes de zeínas extraídas de glúten de milho. Polímeros, São Carlos, v. 23, n.1, p. 42-48, 2013.
- KSV Instruments: Operating manual: Contact Angle and Surface Tension Meter. KSV Helsinki, Finland. 106 p., 2008.

- OLIVEIRA, J.E.; MEDEIROS, E.S.; CARDOZO, L.; VOLL, F.; MADUREIRA, E.H.; MATTOSO, L.H.C.; ASSIS, O.B.G. Development of poly(lactic acid) nanostructured membranes for the controlled delivery of progesterone to livestock animals. *Materials Science & Engineering. C, Biomimetic Materials, Sensors and Systems*, v. 33, n.2, p. 844-849, 2013.
- SHAW, D.J. *Introdução à Química de Colóides e Superfícies*. Editora Edgard Blucher/Edusp, 1ª Ed., São Paulo, 1975.
- SILVA, L.P.; BRITTO, B.; SELEGHIM, M.H.R.; ASSIS, O.B.G. In vitro activity of water-soluble quaternary chitosan chloride salt against *E. coli*. *World Journal of Microbiology & Biotechnology*, v. 26, n.5, p. 2089-2092, 2010.
- SCHRODER, M.E. Work of adhesion of a sessile drop to a clean surface. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 213, n.2, p. 602-605, 1999.
- VERT, M.; DOI, Y.; HELLWICH, K-H.; HESS, M.; HODGE, P.; KUBISA, P.; RINAUDO, M.; SCHUÉ F. Terminology for biorelated polymers and applications (IUPAC Recommendations 2012). *Pure and Applied Chemistry*, v. 84, n. 2, p. 377-410, 2012.
- WU, S. Calculation of interfacial tension in polymer systems *Journal of Polymer Science C: Polymer Symposia*, v. 34, n. 1, p. 19-30, 1971.



APLICAÇÃO DA ESPECTROELETROQUÍMICA NO DESENVOLVIMENTO DE NANODEPÓSITOS DE COBRE NA PRESENÇA DE QUITOSANA

F.V.C. Kock¹, L.A. Colnago²

(1) Instituto de Química de São Carlos, IQSC/USP, Avenida Trabalhador São-Carlense, 400, 13566-590, São Carlos-SP, Kock.flavio@gmail.com

(2) Embrapa Instrumentação, Rua XV de Novembro, 1452, 13560-970, São Carlos-SP, luiz.colnago@embrapa.br

Resumo: Os objetivos desta pesquisa consistem no monitoramento *in situ* de reações eletroquímicas acopladas ao espectrômetro de ressonância magnética nuclear no domínio do tempo (RMN-DT) e na avaliação da presença do biopolímero quitosana na cinética e na morfologia dos eletrodepósitos de cobre. Neste sentido, foi empregada uma célula espectroeletroquímica composta por três eletrodos, sendo o eletrodo de trabalho e o contra eletrodo constituídos de platina e o eletrodo de referência de Ag/AgCl. Esta célula foi posicionada no centro da bobina de radiofrequência do aparelho de RMN, de modo que a eletrodeposição do metal pudesse ser acompanhada *in situ* por intermédio da variação no tempo de relaxação transversal (T_2). Todas as análises espectroeletroquímicas foram realizadas empregando as sequências de pulsos Carr-Purcell-Meiboom-Gill (CPMG). A variação nos valores de T_2 causada pela reação eletroquímica interfaceada com a RMN-DT demonstrou que a quantidade de íons cúpricos consumidos após 180 minutos de reação foi de 40,00% na ausência do biopolímero e em torno de 20,00% em sua presença. Uma possível explicação para este resultado é que a taxa de deposição do metal é limitada por transporte de massa, pois a solução com quitosana é mais viscosa. As imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) mostraram que a deposição na presença de quitosana ocorreu dentro do campo magnético de 0,23T, origina depósitos de menores dimensões e melhor orientados sobre a superfície do eletrodo.

Palavras-chave: Espectroeletroquímica, nanodepósitos, biopolímeros.

APPLICATION OF SPECTROELECTROCHEMISTRY IN THE DEVELOPMENT OF COPPER NANODEPOSITS IN THE PRESENCE OF CHITOSAN

Abstract: The aims of this research consists in the *in situ* monitoring of electrochemical reactions coupled with a time domain nuclear magnetic resonance spectrometer (TD-NMR), and the evaluation of the biopolymer chitosan effect in the kinetic and morphological aspects of copper electrodeposits. In this sense, it was used a spectroelectrochemical cell composed by three electrodes, being the working and counter electrode made of platinum and the Ag/AgCl electrode as reference. This cell was positioned in the center of the RF coil, so that the metal electrodeposition was *in situ* monitored by changes in the transverse relaxation time (T_2). All spectroelectrochemistry analysis were performed employing the pulse sequence Carr-Purcell-Meiboom-Gill (CPMG). The change in the T_2 values due to the electrochemistry reaction coupled with the TD-NMR showed that the amount of cupric ions consumed after 180 minutes of reaction was of 40.00% in the absence of biopolymer and approximately 20.00% in their presence. A possible explanation for this result that the deposition rate of metal is mass transport limited, because the viscosity of chitosan solution is higher. The images obtained by scanning electronic microscopy (SEM) showed than the deposition in the presence of chitosan inside of magnetic field (0.23T), originates smaller deposits oriented on the electrode surface.

Keywords: Spectroelectrochemistry, nanodeposits, biopolymers.

1. Introdução

O desenvolvimento de pesquisas na área espectroeletroquímica possibilita aliar as vantagens das análises eletroquímicas e espectroscópicas em um único experimento (KAIM et al., 2009). Este acoplamento possibilita estudos sobre os mecanismos de reações e a identificação de espécies geradas *in situ* ao longo, por exemplo, de uma degradação eletroquímica (NUNES et al., 2012).

O acoplamento da ressonância magnética nuclear (RMN) com a eletroquímica *in situ* (RMN-EQ) teve início em 1975, por intermédio da publicação realizada por Richards e Evans (RICHARDS et al., 1975). Contudo, somente em 2010 foi publicado o primeiro trabalho envolvendo o acoplamento da eletroquímica com a RMN no domínio do tempo (RMN-DT). Nesta pesquisa realizada por Barbosa et al., (2010), uma célula espectroeletroquímica foi desenvolvida para o monitoramento da concentração de íons cúpricos através da variação no tempo de relaxação transversal (T_2) durante uma eletrodeposição na presença do agente complexante sorbitol. Em 2012,

Nunes e colaboradores demonstraram que a RMN-DT pode ser usada para quantificar a eletrodeposição de cobre *in situ* (NUNES et al, 2012) usando um equipamento de bancada. Em 2014, Gomes e colaboradores demonstraram que o campo magnético do espectrômetro de RMN-DT tem papel ativo na reação de eletrodeposição de cobre (Gomes et al, 2014). Isso ocorre devido à presença dos campos elétrico (eletroquímica) e magnético (RMN) que geram a força de Lorentz, que induzem um fluxo hidrodinâmico na solução durante a reação.

Neste sentido, pesquisas em espectroeletroquímica tornam-se de grande relevância, especialmente para a área de nanomateriais, tendo em vista a possibilidade de se investigar detalhadamente a influência de campos magnéticos na formação dos eletrodépósitos.

Portanto, a presente pesquisa tem como objetivo o uso de uma célula espectroeletroquímica acoplada ao espectrômetro de RMN-DT, para estudos de processos eletrolíticos *in situ*, como a eletrodeposição de uma solução 0.01 mol.L⁻¹ de cobre na presença do biopolímero quitosana.

2. Materiais e Métodos

As soluções empregadas nas análises espectroeletroquímicas foram preparadas empregando água originada em uma unidade de purificação Milli-Q, da empresa Milipore Corporation, com 18 MΩ de condutividade a 25°C, solubilizando uma quantidade apropriada de CuSO₄·5H₂O em HCl 0,05 Mol.L⁻¹. Para a avaliação da influência do biopolímero quitosana sobre a formação dos eletrodépósitos de cobre, uma quantidade apropriada de quitosana com massa molar média viscosimétrica de 1,7 x 10⁵ g/mol fornecida pela SIGMA-ALDRICH foi solubilizada em HCl 0,05 Mol.L⁻¹, de forma que a concentração final fosse de 0,25 g/L. Posteriormente, CuSO₄·5H₂O foi solubilizado nesta solução e o volume ajustado para a concentração de 1,0x10⁻² Mol.L⁻¹. Estas soluções foram diluídas até a concentração de 1,0x10⁻⁶ mol.L⁻¹ para a desenvolvimento das curvas analíticas.

Depois de realizado este procedimento seguiu-se as análises relaxométricas, na qual alíquotas de 4,0 mL foram medidas em triplicata a temperatura de 25°C, empregando a sequência de pulso CPMG dentro da célula espectroeletroquímica projetada. Os parâmetros utilizados foram: pulso de 90° igual a 6,2 us, pulso de 180° igual a 12,00 us, τ de 500 us, 6000 ecos e 8 scans.

Estas análises foram realizadas em um espectrômetro RMN de 0,23T (9,0 MHz para o ¹H) da fabricante SpinLock® modelo SLK-100 e o software empregado foi o Condor IDE, fornecido pela mesma empresa fabricante do espectrômetro. As concentrações de cobre foram calculadas *in situ* por intermédio das curvas analíticas previamente desenvolvidas e do ajuste monoexponencial obtido pelo software Origin 8.0 do decaimento do sinal de RMN que forneceu os valores de T₂.

As medidas espectroeletroquímicas foram realizadas utilizando um potenciostato EmStat da Palm Instruments BV, com auxílio do software PStTrace, fornecido pela mesma empresa fabricante do potenciostato. As análises cronoamperométricas foram realizadas empregando o potencial de E = -0,45 V, com duração de 10800 s (180 min), sendo que a cada 20 minutos uma medida espectroscópica era realizada *in situ* com o espectrômetro de RMN-DT.

As imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) foram obtidas utilizando um microscópio eletrônico de varredura da JEOL, modelo JSM 6510, com o objetivo de se analisar os eletrodépósitos obtidos na presença e na ausência do biopolímero de forma “*ex-situ*” (fora do campo magnético) e “*in situ*” (dentro do campo magnético).

3. Resultados e Discussão

Ao se comparar as taxas de remoção na presença e ausência de quitosanas (Figura 1) foi possível observar que o consumo de íons cúpricos na presença do biopolímero, é da ordem de 20,0%. Este resultado corresponde à metade do consumo obtido na ausência de quitosana. Isto pode ser explicado pelo maior tamanho do complexo formado pelo Cu²⁺ e a quitosana, o que aumenta a viscosidade da solução resultante, como proposto por Modrzejewska (2013), o que torna a energia necessária para a deposição desta espécie maior, como consequência no mesmo intervalo de tempo, a remoção é menor na presença do biopolímero.

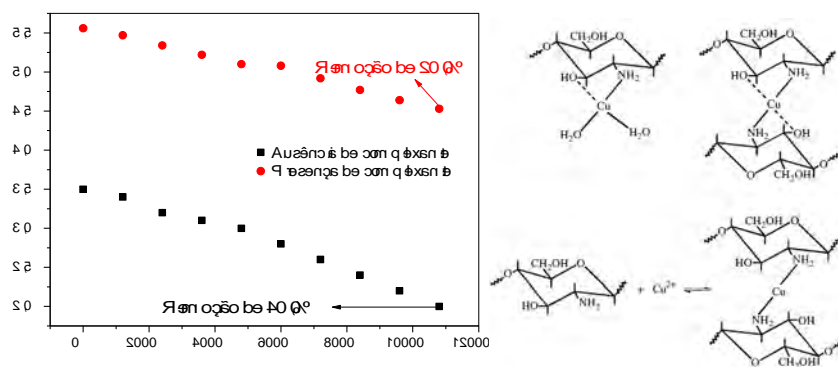


Figura 1. À direita mostra-se a comparação entre as taxas de remoção obtidas na presença (pontos em vermelho) e na ausência (pontos em preto) de quitosanas. À esquerda apresentam-se possíveis estruturas resultantes da interação entre o cobre e o biopolímero quitosana (Modrzejewska, 2013).

Além do mais, foi observado concomitantemente, que a redução na concentração de íons cúpricos foi acompanhada pelo o aumento de T_2 . Estas alterações sobre o tempo de relaxação transversal ocorre devido a redução do paramagnetismo proveniente do Cu^{2+} sobre o núcleo de hidrogênio, segundo Nunes *et al.*, (2012).

Após a realização da eletrodeposição de cobre analisou-se a morfologia dos eletrodepósitos com MEV tanto na presença do campo magnético de 0,23 T quanto em sua ausência. A Figura 2 apresenta as micrografias referentes a estes estudos.

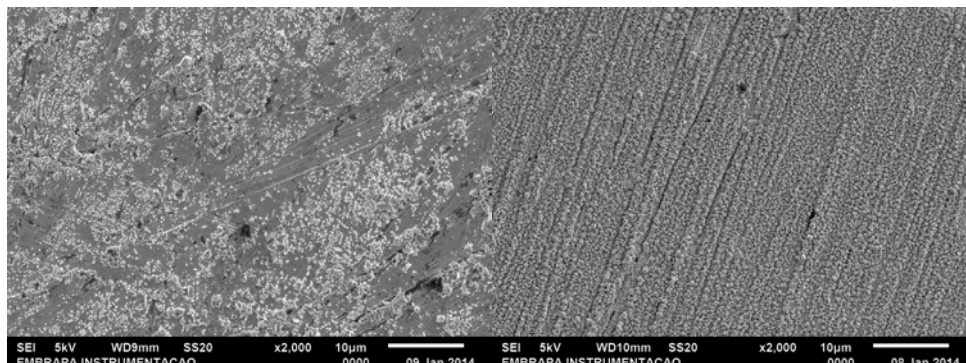


Figura 2. Micrografias referentes aos eletrodepósitos de cobre obtidos após 3h de cronoamperometria. A esquerda mostra o eletrodepósito na ausência de campo magnético. E a direita o eletrodepósito na presença do campo magnético.

Após análise destas figuras foi possível inferir que o campo magnético influencia na eletrodeposição de cobre. Além do mais, é perceptível que há uma orientação da deposição quando da presença do campo magnético, o que em sua ausência não ocorre.

Esta diferença na eletrodeposição é discutida com base nos efeitos induzidos por campos magnéticos sobre uma reação eletroquímica. A presença do campo magnético origina um mecanismo convectivo extra, denominado movimento hidrodinâmico, abreviado por MHD (BUND *et al.*, 2008). Ou seja, quando ocorre uma eletrodeposição, íons são removidos da solução para uma camada próxima a superfície do eletrodo ocorrendo um decréscimo natural da densidade desta espécie na solução eletrolítica. Desta forma, a combinação entre a difusão natural intrínseca ao processo eletrolítico e a força magnetohidrodinâmica (MHD) proveniente da força de Lorentz, como observado por Gomes *et al.*, (2014) dá origem a uma alteração no transporte de massas e no comportamento de nucleação dos depósitos, dando origem a camadas mais uniformes sobre o eletrodo e direcionadas ao longo do campo magnético (BUND *et al.*, 2008). Finalmente, a Figura 3 apresenta as micrografias obtidas na presença e na ausência do biopolímero quitosana.

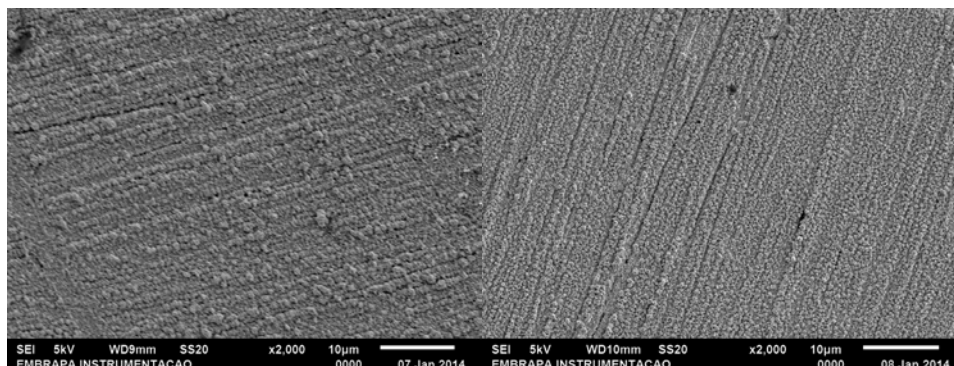


Figura 3. Micrografias referentes aos eletrodepósitos de cobre obtidos após 3h de cronoamperometria dentro do campo magnético. Na micrografia à direita temos a eletrodeposição na ausência do biopolímero e à esquerda a eletrodeposição de cobre na presença do biopolímero quitosana.

As análises destas micrografias permitem inferir que quando o sistema encontra-se na presença do biopolímero, a eletrodeposição de íons cúpricos ocorre de forma mais lenta, em decorrência do aumento da barreira energética necessária para levar os íons metálicos do seio eletrolítico à superfície do eletrodo. Como consequência, a nucleação do eletrodepósito é completamente alterada, tornando-se menores, chegando a formar em algumas regiões do eletrodo aglomerados (clusters) de cobre. Estes resultados estão em acordo com os encontrados por Broggi *et al.*, (2006), que estudaram a eletrodeposição de estanho na presença do agente complexante sorbitol e com Bund *et al.*, (2008), que aplicaram campos magnéticos na eletrodeposição de cobre.

4. Conclusões

Os resultados obtidos ao longo desta pesquisa mostram-se promissores e inovadores para o campo da espectroeletroquímica. Em especial, destaca-se o efeito causado pela ação do biopolímero em conjunto com o

direcionamento provocado pela ação do campo magnético, que vislumbra aplicações interessantes, por exemplo, na área de desenvolvimento de nanomateriais.

Agradecimentos

Os autores gostariam de agradecer ao IQSC, EMBRAPA Instrumentação Agropecuária, pelo suporte técnico e a FAPESP (processo 2012/23169-8) pela bolsa concedida.

Referências

- BARBOSA, L.L.; COLNAGO, L.A.; CARLOS, I.A.; NUNES, L.M.S. Low-Field NMR-Electrochemical Cell For In Situ Paramagnetic Species. *ECS Transactions*, The Electrochemical Society, v. 25, p. 215-221, 2010.
- BROGGI, R.L.; DE OLIVEIRA, G.M.; BARBOSA, L.L.; PALLONE, E.M.J.A.; CARLOS, I.A. Study of an alkaline bath for tin deposition in the presence of sorbitol and physical and morphological characterization of tin film. *Journal of Applied Electrochemistry*, Springer, v. 36, p. 403-409, 2006.
- BUND, A.; ISPAS, A.; MUTSCHKE, G. Magnetic field effects on electrochemical metal depositions, *Science and Technology of Advanced Materials*. Elsevier, v. 9, p.1-6, 2008.
- GOMES, B.F.; NUNES, L.M.S.; LOBO, C.M.S.; CABEÇA, L.F.; COLNAGO, L.A. In situ study of the magnetoelectrolysis phenomenon during copper electrodeposition using time domain NMR relaxometry, *Analytical Chemistry*, ACS Publications, in press, 2014.
- MODRZEJEWSKA, Z. Sorption mechanism of copper in chitosan hydrogel. *Reactive & Functional Polymers*, Elsevier, v. 73, p. 719-729, 2013.
- NUNES, L.M.S.; COBRA, P.F.; CABEÇA, L.F.; BARBOSA, L.L.; COLNAGO, L.A. In Situ Quantification of Cu(II) During an Electrodeposition Reaction Using Time-Domain NMR Relaxometry. *Analytical Chemistry*, ACS Publications, v. 84, p. 6351-6354, 2012.
- KAIM, W.; FIEDLER, J. *Specielectrochemistry: The Best of two worlds*. Chemical Society Reviews, Royal Society of Chemistry, v. 38, p. 3373-3382, 2009.
- RICHARDS, J.A.; EVANS, D.H. *Flow Cell for Electrolysis With in the Probe of a Nuclear Magnetic Resonance Spectrometer*. Analytical Chemistry, ACS Publications, v. 47, p. 964-966, 1975.



INTEGRAÇÃO DA AGROENERGIA E NANOTECNOLOGIA PARA O REAPROVEITAMENTO DA CELULOSE RESIDUAL DA HIDRÓLISE ENZIMÁTICA DO BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR

L.A. de Camargo^{1,2}, R.M.P. Barboza^{1,2}, S.C. Pereira², C.S. Farinas², J.M. Marconcini², L.H.C. Mattoso²

(1) Departamento de Química, Universidade Federal de São Carlos, Rodovia Washington Luís, km 235, SP-310, 13565-905, São Carlos, SP, laisangelice@gmail.com, raiza_mprado@hotmail.com

(2) Embrapa Instrumentação, Rua XV de Novembro, 1452, Centro, 13560-970, São Carlos, SP, sandracerqueirapereira@gmail.com, jose.marconcini@embrapa.br, cristiane.farinas@embrapa.br, luiz.mattoso@embrapa.br

Resumo: O Brasil está progredindo quando se trata da substituição de combustíveis fósseis por etanol renovável obtido a partir da cana-de-açúcar. Devido às demandas ambientais e econômicas, a reutilização do resíduo da etapa de hidrólise enzimática da produção de etanol celulósico tem se tornado de grande relevância para garantir a viabilidade desse processo. Assim, o presente estudo avaliou o emprego dos resíduos da hidrólise enzimática do bagaço de cana-de-açúcar para a produção de nanowhiskers de celulose (CNW). O bagaço foi hidrolisado com extrato enzimático comercial (12 mg de proteína/g de celulose). Os resíduos foram purificados com NaOH 5% (m/m) a 55 °C e H₂O₂ 35% (v/v) seguido de uma hidrólise a 45 °C com H₂SO₄ 60% (m/m) e extração de 30 min. A hidrólise enzimática do bagaço pré-tratado alcançou cerca de 60% de conversão, gerando um resíduo sólido de grande potencial para a produção de nanowhiskers de celulose. Os CNW apresentaram altos índices de cristalinidade sendo produzidos com sucesso. Por ser um material de alto valor agregado, a produção integrada de CNW contribui para tornar a rota enzimática da produção de etanol celulósico economicamente mais viável.

Palavras-chave: bagaço de cana-de-açúcar, hidrólise enzimática, nanowhiskers de celulose.

INTEGRATION OF AGROENERGY AND NANOTECHNOLOGY FOR THE REUSE OF RESIDUAL CELLULOSE FROM THE ENZYMATIC HYDROLYSIS OF SUGARCANE BAGASSE

Abstract: Brazil is making progress when it comes to replacing fossil fuels by renewable ethanol derived from the sugarcane. Due to environmental and economic demands, the reuse of residue from the enzymatic hydrolysis step of cellulosic ethanol production has become of great importance to ensure the viability of this process. Thus, the present study evaluated the use of residue from the enzymatic hydrolysis of sugarcane bagasse for the production of cellulose nanowhiskers (CNW). Sugarcane bagasse was hydrolyzed with a commercial enzymatic extract (12 mg protein/g cellulose). Then, the residues were purified employing 5% (w/w) NaOH at 55 °C and 35% (v/v) H₂O₂, followed by hydrolysis at 45 °C with 60% (w/w) H₂SO₄ and extraction of 30 min. The enzymatic hydrolysis of pretreated bagasse reached about 60% conversion by generating a solid residue of great potential for the production of cellulose nanowhiskers. The CNW showed high crystallinity index and they were produced successfully. For being a material with high added value, contributes to making the most economically viable the enzymatic route for large scale use.

Keywords: sugarcane bagasse, enzymatic hydrolysis, cellulose nanowhiskers.

1. Introdução

O Brasil é o maior produtor mundial de cana-de-açúcar. Na safra 2014/2015, 671,69 milhões de toneladas de cana-de-açúcar serão processadas pelas usinas brasileiras (CONAB, 2014). Deste total, estima-se que 1/3 seja correspondente à geração de bagaço, que é uma potencial fonte para a produção de etanol. O bagaço é um subproduto abundante e contém teores elevados de carboidratos, sendo composto por 40-45% de celulose e 30-35% de hemicelulose. O restante é principalmente composto por lignina, além de menores quantidades de minerais, ceras e outros componentes.

A rota de produção de etanol celulósico é promissora e envolve basicamente três etapas, a saber: pré-tratamento da biomassa, hidrólise enzimática e fermentação alcoólica. Após a hidrólise enzimática do bagaço para a obtenção de etanol celulósico, resta um resíduo fibroso sólido que pode ser reaproveitado em outros processos, como a obtenção de celulose purificada e, também, a produção de nanowhiskers de celulose (CNW). Portanto, a reutilização do resíduo da etapa de hidrólise enzimática da produção de etanol celulósico tem se tornado de grande relevância para garantir a viabilidade econômica do processo.

As cadeias poliméricas de celulose cristalina organizam-se nas microfibrilas das células vegetais em forma de nanocristais alongados e de pequenos diâmetros, sendo que estes nanocristais são característicos de estruturas denominadas *whiskers*. Por meio da diversificação do uso de fibras celulósicas, surgiram diversos estudos relacionados à obtenção de CNW de várias fontes de celulose, inclusive de origem animal (TEIXEIRA, et al, 2011; ANGLÉS, et al., 2000).

Neste sentido, o emprego dos resíduos do processo de degradação enzimática do bagaço de cana para a produção de novos materiais, como os CNW de celulose, para a utilização em diversos setores da indústria, entre eles, o de produção de embalagens, torna-se de grande relevância para a economicidade do processo global de produção de etanol celulósico. Com esta motivação, o presente trabalho avaliou a viabilidade de reutilização dos resíduos da hidrólise enzimática do bagaço de cana-de-açúcar pré-tratado por explosão a vapor para a produção de CNW de celulose.

2. Materiais e Métodos

2.1. Materiais

Utilizaram-se o bagaço de cana-de-açúcar in natura (BIN), o bagaço de cana-de-açúcar pré-tratado por explosão a vapor (BEX) e bagaço de cana-de-açúcar com pré-tratamento hidrotérmico (BH) (Centro de Tecnologia Canavieira). O extrato enzimático comercial Cellic® CTec2 (Novozymes) foi usado na etapa de hidrólise enzimática. Para a purificação foi utilizado o peróxido de hidrogênio (H_2O_2) 35% (v/v) e hidróxido de sódio (NaOH) 5% (m/m) e para a hidrólise ácida foi utilizado H_2SO_4 60% (m/m).

2.2. Métodos

2.2.1. Preparação da biomassa

Primeiramente, o bagaço foi lavado e depois seco em estufa a 45 °C durante 48 horas. Por fim foi peneirado com granulometria inferior a 2 mm.

2.2.2 Caracterização química e morfológica

O índice de cristalinidade (IC%) foi calculado com base no método de Segal et al. (1959), empregando-se a difração de raios-X (DR-X) em um Shimadzu 6000. A identificação de grupos funcionais foi realizada por FTIR em um Perkin Elmer Spectrum One. As análises microscópicas foram realizadas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Microscopia de Força Atômica (AFM) Dimension V (Veeco, EUA).

2.2.3 Hidrólise enzimática

O bagaço foi submetido à hidrólise em tampão citrato 0,1 M, pH 5,0 com uma carga de sólidos de 10%. Utilizou-se 12 mg de proteína/g de celulose. Os ensaios foram realizados a 50 °C e 200 rpm durante 24 h. A atividade enzimática foi determinada de acordo com Ghose (1987). A concentração de proteínas foi determinada pelo método de Bradford. A produção de glicose foi monitorada por um kit enzimático (Doles, Brasil).

2.2.4 Branqueamento do resíduo

Esta etapa seguiu a metodologia de Teixeira et al. (2011). Adicionou-se 100 mL de NaOH 5% (m/m) a 55 °C, 5 g do resíduo da hidrólise enzimática (RHE) e 43 mL de H_2O_2 35% (v/v) sob agitação magnética por 1,5 h. Filtrou-se a vácuo e lavou-se o resíduo até meio neutro (pH=7). Este material foi seco a 70 °C em estufa para as análises de caracterização.

2.2.5 Hidrólise ácida

Esta etapa seguiu a metodologia de Teixeira et al. (2011) sendo que 5 g do resíduo da hidrólise enzimática após o branqueamento (RHEB) foi disperso em 100 mL de H_2SO_4 60% (m/m) a 45 °C sob agitação vigorosa por 30 min. Adicionou-se 500 mL de água. Centrifugação a 10.000 rpm durante 10 min, seguida de diálise em água com uma membrana de celulose até pH 7.

3. Resultados e Discussão

A composição dos materiais lignocelulósicos está apresentada na Tabela 1. A comparação entre o BEX, BIN e BH mostra que o pré-tratamento por explosão a vapor resulta na remoção de fração hemicelulósica, possibilitando um enriquecimento da biomassa em celulose, o que já não é tão expressivo para o pré-tratamento hidrotérmico. Observa-se no RHE, tanto no BEX quanto no BH, uma diminuição da quantidade de celulose e, conseqüentemente, um enriquecimento em lignina, resultado da degradação de uma porção da celulose por parte das enzimas. A hidrólise enzimática do bagaço gerou um resíduo composto por um teor de celulose residual cristalina

que pode ser confirmado pelos resultados apresentados na Tabela 1 e corroborados pelo índice de cristalinidade apresentado na Tabela 2.

Tabela 1. Composição do material lignocelulósico (%).

	Celulose (%)	Hemicelulose (%)	Lignina (%)
BIN	46,6	26,5	21,7
BEX	61,5	4,5	32,0
BH	54,6	6,5	33,4
RHE	32,0	2,0	53,0

A Figura 1 apresenta as micrografias obtidas por MEV. O BIN (Figura 1A) apresenta uma morfologia rígida e compactada, enquanto os outros materiais exibiram morfologia mais desorganizada, com uma maior exposição das fibras.

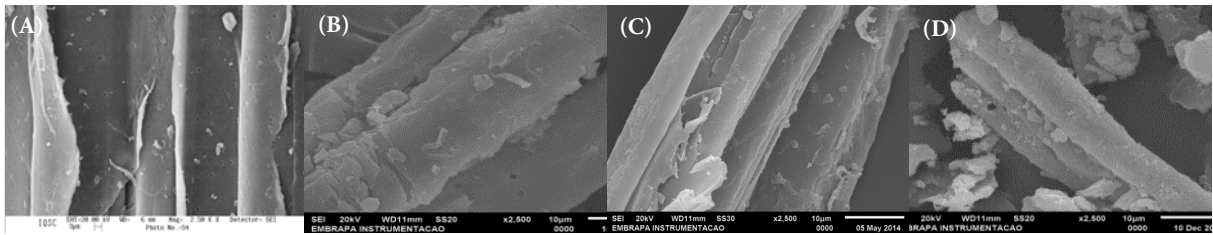


Figura 1. Micrografia de MEV do bagaço de cana: (A) BIN (B) BEX (C) BH (D) RHE.

A Figura 2 apresenta os espectros de FTIR e os de DR-X para todo o processo, desde a matriz até o CNW. A Figura 2A mostra que os espectros FTIR do BEX e RHE foram semelhantes ao do BIN, sugerindo que os processos químicos não provocaram alterações drásticas na sua estrutura química. A Figura 2B refere-se às amostras de BEX e a 2C para às amostras de BH.

Entre 2995 a 4000 cm^{-1} , estão representadas as ligações OH, que podem ser características tanto de celulose, quanto de lignina e hemicelulose (MORÁN, et al., 2008). Em todos os casos, é possível observar bandas entre 1730 e 1700 cm^{-1} , característica de grupos aromáticos da lignina. A banda em 1735 cm^{-1} é proveniente das carbonilas da hemicelulose. Em contrapartida, no espectro dos CNW estas bandas não estão presentes, devido à remoção da lignina pela etapa de hidrólise ácida e hemicelulose pelo pré-tratamento por explosão a vapor. Entre as linhas pontilhadas, de 1082 a 1270 cm^{-1} , estão presentes as bandas características das ligações C-O-C e entre 500 a 700 cm^{-1} aparecem apenas bandas de celulose e estas são intensificadas no espectro dos CNW, mostrando que os CNW foram produzidos com elevado grau de pureza.

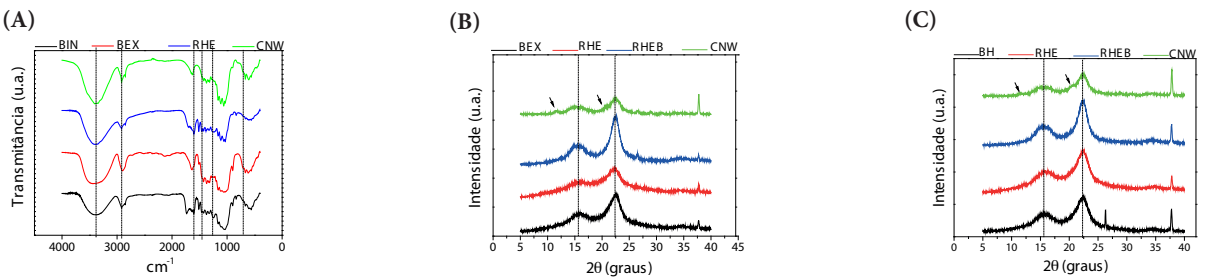


Figura 2. (A) Espectros FTIR e difratogramas de raios X: (B) BEX (C) BH

Os difratogramas exibiram picos típicos de polimorfos de celulose I (a 20~15,7° e 22,4°) e o CNW apresentou uma mistura de polimorfos de celulose I e celulose II (a ~11,6° e 22,1°) (GOUVEIA, et al. 2009). Houve uma diminuição na cristalinidade da amostra de bagaço em relação à amostra do RHE, para ambas as matrizes, onde os picos de difração se tornaram menos intensas. Analisando-se os IC% (da Tabela 2), verifica-se que este diminui 11% no BEX e de 2,5% no BH confirmando o observado nos difratogramas. Esta diminuição ocorre devido à alta concentração de lignina (substância amorfa) encontrada no resíduo após a hidrólise enzimática. O DR-X do BIN (espectros não mostrados) apresentou um IC% de 55,0% o que quando comparado com o IC% para o BEX e para o BH confirma a remoção de substâncias amorfas, como a de hemicelulose, a partir destes pré-tratamentos.

Tabela 2. IC (%) para amostras de BEX e BH

	BEX	BH
Bagaço	65,0	67,8
RHE	54,0	65,3
RHEB	83,2	82,0
CNW	79,0	79,7

Após o branqueamento podemos ver no difratograma do RHEB e confirmar na Tabela 2 que ocorreu novamente um aumento da cristalinidade devido ao alto índice de remoção da lignina, sendo o esperado para este tipo de procedimento. Este alto IC% indica que grande parte da celulose residual após os processos de hidrólise enzimática e branqueamento está sob a forma cristalina. Os CNW produzidos apresentaram alto IC% e com valores muito próximos, independente do material de partida, mostrando que o método de obtenção se adequa a ambas as matrizes estudadas. Os aspectos visuais das amostras são apresentados na Figura 3 abaixo. Ambos os CNW apresentaram aspecto castanho acinzentado em suspensão e, quando secos, castanho amarelado.

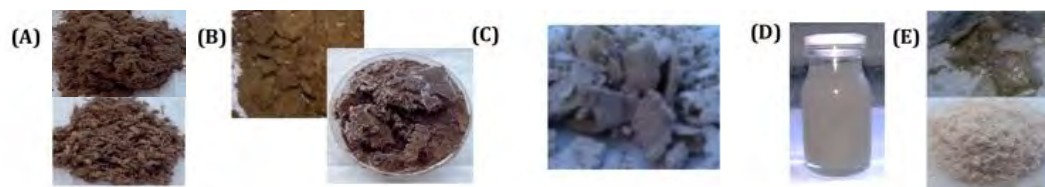


Figura 3. Amostras de: (A) Bagaço (B) RHE (C) RHEB (D) CNW-suspensão (E) CNW-seco.

A morfologia dos CNW das matrizes de BEX e BH foram estudadas a partir de imagens de AFM como apresentado na Figura 4.

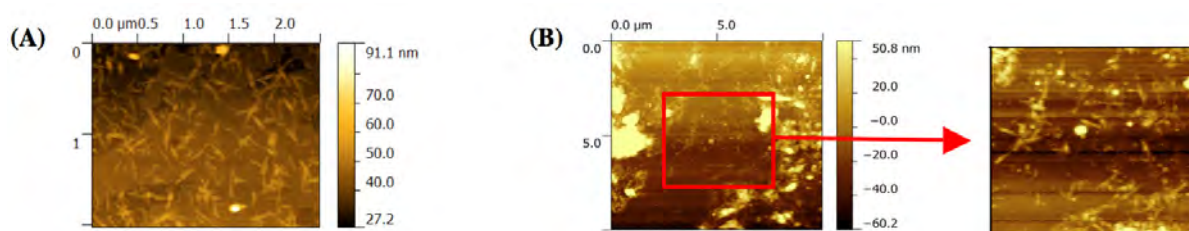


Figura 4. Micrografia de AFM para o CNW: (A) BEX (B) BH.

Comparando-se os difratogramas do CNW, ocorreu uma pequena diminuição da porção cristalina, isto reflete em um IC% (IC% 79,0 para o BEX e 79,7 para o BH) pouco menor que o RHEB. Por esta diferença ser de apenas aproximadamente 3%, este está dentro do limite de erro aceitável e pode ser desconsiderado. Assim, mesmo com os resultados citados, a micrografia de AFM (Figura 4) aliada ao aspecto físico da suspensão, como visto na Figura 4, e o IC% sugerem com confiabilidade que os CNW foram sintetizados com sucesso neste trabalho.

4. Conclusões

Os CNW obtidos a partir da rota enzimática de produção de etanol são um material de alto valor agregado com aplicação em diversos setores e foram produzidos com sucesso neste trabalho. Assim, a utilização dos resíduos do processo de degradação para a produção de novos materiais como nanowhiskers de celulose para a utilização em diversas áreas da indústria, entre elas a de embalagens, faz com que a rota de hidrólise enzimática apresente características de interesse para utilização em grande escala.

Agradecimentos

Agradecemos a todos os funcionários da Embrapa Instrumentação para os atendimentos úteis neste trabalho e também apoios financeiros da Embrapa, FAPESP, FINEP, CNPq e CAPES.

Referências

- ANGLÉS, M. N.; DUFRESNE, A. Plasticized Starch/Tunicin Whiskers Nanocomposites. 1. Structural Analysis. *Macromolecules*, v. 33, p. 8344–8353, 2000.
- CONAB, Companhia Nacional de Abastecimento. Disponível em: < <http://www.conab.gov.br/>>, acessado em: 20 Ago. 2014.
- GHOSE, T.K. Measurement of cellulase activities. *Pure Appl. Chem.*, v. 59, p.257-268, 1987.
- GOUVEIA, E.R.; NASCIMENTO, R.T; SOUTO-MAIOR, A.M. Validação de metodologia para a caracterização química de bagaço de cana-de-açúcar. *Quim. Nova*, v. 32, p.1500-1503, 2009.
- MORÁN, J. I.; ALVAREZ, V. A.; CYRAS, V. P. & VÁZQUEZ, A. Extraction of cellulose and preparation of nano-cellulose from sisal fibers. *Cellulose*, v. 15, p. 149, 2008.
- SEGAL, L.; CREELY, J.J.; MARTIN, A.E.; CONRAD, C.M. An empirical method for estimating the degree of crystallinity of native cellulose using the X-ray diffractometer. *Text. Res. J.*, v. 29, p. 786-794, 1959.
- TEIXEIRA, E. M.; BONDANCIA, T. J.; TEODORO, K. B. R.; CORREA, A. C.; MARCONCINI, J. M.; MATTOSO, L. H. C. Sugarcane bagasse whiskers: Extraction and characterizations. *Ind. Crop. Prod.* v. 33, p.63–66, 2011.



BIODEGRADAÇÃO DE BLENDA DE AMIDO TERMOPLÁSTICO/ POLICAPROLACTONA COM NANOFIBRAS DE SISAL

A.C. Pastre¹, K.B.R. Teodoro^{1,2}, E.M. Teixeira³, A.C. Corrêa¹, L.H.C. Mattoso¹, J.M. Marconcini¹

(1) Embrapa Instrumentação, Rua XV de Novembro, 1452, 13560-970, São Carlos, SP, dridecampos@yahoo.com.br, carol_correa@hotmail.com, luiz.mattoso@embrapa.br, jose.marconcini@embrapa.br

(2) Universidade Federal de São Carlos, UFSCar, Rodovia Washington Luiz, Km 235 SP 310, São Carlos, SP, rakelcilene@ig.com.br

(3) Universidade Federal do Mato Grosso, Campus Universitário do Araguaia, Instituto de Ciências Exatas e da Terra, CEP: 78698-000, Pontal do Araguaia-MT, eliangelat@yahoo.com.br

Resumo: Nanofibras de sisal foram preparadas por hidrólise ácida e utilizadas como reforço em matrizes biodegradáveis de amido termoplástico (TPS) e TPS/policaprolactona (TPS/PCL). As nanofibras de sisal apresentaram dimensões de 5 ± 2 nm de diâmetro, 210 ± 60 nm de comprimento e 78% de cristalinidade. Os nanocompósitos com 5 e 10% (m/m) de nanofibras de sisal foram obtidos por extrusão dupla rosca. A influência das nanofibras de sisal na biodegradação da blenda de TPS/PCL foi investigada. Os resultados mostraram que a adição das nanofibras de sisal como reforço aumentou a biodegradabilidade da matriz de TPS/PCL.

Palavras-chave: amido termoplástico, policaprolactona, nanofibra, sisal, biodegradação.

BIODEGRADATION OF THERMOPLASTIC STARCH/POLYCAPROLACTONE WITH SISAL NANOFIBERS.

Abstract: Sisal nanofibers were prepared by acid hydrolysis and used as reinforcement in biodegradable matrices of thermoplastic starch (TPS) and TPS / polycaprolactone (TPS/PCL). The sisal nanofibers had dimensions of 5 ± 2 nm in diameter, 210 ± 60 nm in length and 78% of crystallinity. Nanocomposites with 5 and 10% (w/w) of sisal nanofibers were obtained by twin screw extrusion. The influence of nanofibers sisal on the biodegradation of TPS/PCL blends were investigated. The results showed that the addition of nanofibers sisal as reinforcing increased the biodegradability of TPS/PCL matrix.

Keywords: thermoplastic starch, polycaprolactone, nanofibers, sisal, biodegradation.

1. Introdução

Há um grande interesse em substituir os polímeros sintéticos e não-biodegradáveis com polímeros biodegradáveis que tenham boas propriedades funcionais, tais como policaprolactona, poli (ácido láctico), e poli (hidroxibutirato). No entanto, o custo destes polímeros é muito superior quando comparado com os produtos à base de petróleo (Avella et al., 2002). Uma alternativa é misturar estes polímeros biodegradáveis, com polímeros naturais renováveis tais como amido e fibras vegetais, que possuem baixo custo.

Blendas de amido termoplástico (TPS) com policaprolactona (PCL) são renováveis, biodegradáveis e de baixo custo (Li et al., 2010; Shin et al., 2004). Campos et al. (2011) relataram melhoria das propriedades mecânicas em compósitos com fibras de sisal branqueada em TPS/PCL, devido à eficiente capacidade de dispersão das fibras em blendas de TPS/PCL.

Nanocelulose ou nanofibras têm sido usados em diversas aplicações, tais como no reforço de nanocompósitos e no desenvolvimento de materiais de nano-escala.

Neste trabalho, nanofibras de sisal (SW) foram incorporadas no TPS e blendas de TPS/PCL. PCL foi misturado no nanocompósito de TPS/SW para obter um nanocompósito TPS/SW/PCL. Em ambas as etapas, os materiais foram processados em uma extrusora de co-rotação dupla. Foram investigadas a influência de nanofibras de sisal na biodegradação de TPS e nas matrizes de TPS/PCL em solo compostado.

2. Materiais e Métodos

2.1. Preparo das nanofibras de sisal e dos nanocompósitos

As fibras de sisal foram fornecidas pela Embrapa Algodão (Campina Grande - PB - Brasil). Estas fibras foram purificadas com tratamentos que removeram seus constituintes não celulósicos (branqueamento), e encon-

tram-se descritos por Campos et al. (2011). Subsequentemente, as nanofibras de sisal foram obtidas pela adição de 5,0 g de fibras de sisal branqueadas com 100 mL de ácido sulfúrico 60%, sob agitação mecânica. A hidrólise ocorreu a 60 °C durante 30 minutos. A reação foi interrompida com água destilada gelada e a suspensão foi centrifugada com adição de água destilada sucessivamente, a 10.000 rpm durante 10 minutos e dializada em celulose de membrana (Sigma-Aldrich-D9402) com água destilada até atingir pH 6-7. Após, as suspensões foram ultrasonificadas durante 5 minutos (Branson Ultrasonics, Danbury, CT). Finalmente, as nanofibras de sisal (SW) foram liofilizadas durante 2 dias e foram incorporadas na blenda de TPS/PCL (80:20) em extrusora dupla rosca ZSK 18, Coperion, equipada com 6 zonas de aquecimento (140-160 °C) e rotação de 200 rpm.

As nanofibras de sisal foram reidratadas em água e após a sonificação, estas foram adicionadas na matriz de TPS. A água final de todas as amostras foram mantidas em 20% em massa. A suspensão final foi adicionada na mistura de amido de milho (Amidex 3001) com glicerol e ácido esteárico (Campos et al., 2011). A mistura resultante foi manualmente homogeneizada e os nanocompósitos foram então processados e peletizados. Os pellets obtidos foram misturados com PCL, obtendo o nanocompósito TPS/PCL (80:20)/SW, em condições similares citadas acima.

Os materiais foram moldados em extrusora mono-rosca (AX Plásticos, Brazil, 150 rpm e temperaturas de 120, 125 e 130 °C) para obter as fitas.

Biodegradação: As amostras foram moídas em fina consistência com tamanho médio de partícula de 25 µm utilizando moinho de bolas com nitrogenio líquido. Amostras contendo 1,0 g foram misturadas com 50 g de solo compostado, sob condições adequadas, em uma câmara de reação 500 mL (respirômetro de Bartha e Pramer) a 28 °C durante aproximadamente 23 dias. O acúmulo de CO₂ foi monitorado, seguindo a norma técnica brasileira (ABNT-NBR-14283, 1999). Cada amostra foi analisada em triplicata, comparadas com amostras contendo somente solo compostado (controle). O dióxido de carbono produzido durante a atividade microbiana foi capturado por uma solução 0,20 M de KOH (10 mL), localizada ao lado dos respirômetro. Periodicamente, a solução de KOH foi removida e 1 mL de solução 0,5 M de cloreto de bário foi adicionado. O KOH residual foi titulado com solução de HCl 0,1 M padronizada.

3. Resultados e Discussão

A influência da incorporação de SW na biodegradação da blenda de TPS/PCL foi investigada. A Figura 1 apresenta a evolução de CO₂ das amostras em solo. Em geral, as amostras apresentaram rápida evolução de CO₂ durante 400 horas. Somente a amostra de PCL e solo sem polímero (controle) apresentaram menor evolução de CO₂. As maiores diferenças da biodegradação entre as amostras foi observada após 20 dias de análise. Verificou-se que a adição de PCL na matriz de TPS retarda a biodegradação do TPS. A adição de SW aumenta a evolução de CO₂ de TPS e TPS/PCL.

Bras et al. (2010) também verificou que a incorporação de nanofibras de bagaço de cana de açúcar aumentou a taxa de biodegradação na matriz de borracha natural em solo.

O aumento da biodegradação pode ser causado pelas mudanças de cristalinidade. Di Franco et al. (2004) também observaram que a incorporação de fibras de sisal em blendas de PCL/amido aumentou a biodegradação, devido a entrada de água e consequentemente absorção e hidrólise do amido. Eles também observaram que o aumento da quantidade de fibra confere a blenda maior estabilidade hidrolítica devido a interação fibra-fibra, como observado no compósito de TPS/SW 10%.

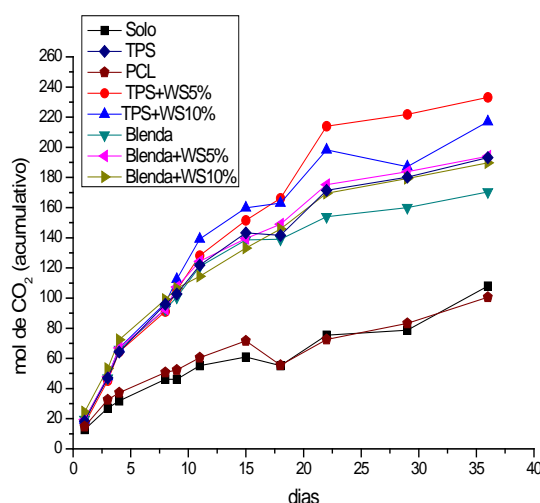


Figura 1. Evolução de CO₂ das amostras em solo compostado.

4. Conclusões

Os nanocompósitos apresentaram maior evolução de CO₂ que as blendas e os homopolímeros nanocompósito, indicando que a adição das nanofibras facilita a degradação da matriz polimérica pelos micro-organismos.

Agradecimentos

Os autores agradecem a Embrapa, Fapesp, CNPq e Capes, pelo suporte financeiro.

Referências

- ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas; Resíduos em solos - Determinação da biodegradação pelo método respirométrico; NBR 14283, 1999.
- Bras, J.; Hassan, M. L.; Bruzesse, C.; Hassan, E. A.; El-Wakil, N. A.; Dufresne, A. *Industrial Crops and Products*, 32, 627, 2010.
- Campos, A.; Teodoro, K.B.R.; Marconcini, J.M.; Mattoso, L.H.C.; Martins-Franchetti, S.M. *Polímeros*, 21, 217, 2011.
- Di Franco, C. R.; Cyras, V. P.; Busalmen, J. P.; Ruseckaite R. A.; Vázquez, A. *Polymer Degradation and Stability*, 86, 95, 2004.
- Avella, M.; Enrico, M. E.; Rimedio, R.; Sadocco, P. *Journal of Applied Polymer and Science*, 83, 1432, 2002.
- Li, G.; Favis, B.D. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 211, 321, 2010.
- Shin, B.-Y.; Lee, S.I.I.; Shin, Y.-S.; Balakrishnan, S.; Narayan, R. *Polymer Engineering and Science*, 44, 1429, 2004.





BIODEGRADAÇÃO DE COMPÓSITOS DE PVA/AMIDO ENCAPSULADO COM O HERBICIDA AMETRINA

A.C. Pastre¹, A.S. Giroto^{1,2}, C.M. Zequine², C.C.T. Cruz^{1,2}, N.S. Almeida^{1,3}, C. Ribeiro¹, J.M. Marconcini¹

- (1) Embrapa Instrumentação, Rua XV de Novembro, 1452, 13560-970, São Carlos, SP, dridecampos@yahoo.com.br, asgiroto@gmail.com, caue.ribeiro@embrapa.br, jose.marconcini@embrapa.br
(2) Universidade Federal de São Carlos, UFSCar, Rodovia Washington Luiz, Km 235, 13565-905, São Carlos, SP, camilazequine@hotmail.com, camila_cctc@yahoo.com.br
(3) Universidade de São Paulo, USP, Avenida Trabalhador São-Carlense, 400, 13566-590, São Carlos, SP, nicoly.almeida@usp.br

Resumo: A liberação controlada de defensivos agrícolas é de grande importância na redução da quantidade aplicada destes produtos, visando reduzir o seu impacto sobre o meio ambiente e à saúde humana, além de diminuir os custos agrícolas. O encapsulamento de pesticidas em amido tem recebido grande atenção, pois o amido é uma matéria-prima de baixo custo, não tóxica, de fácil manipulação e biodegradável, porém, tendem a apresentar limitações no comportamento mecânico e na degradação hidrofílica. Uma tentativa para minimizar ou até mesmo anular estas questões seria a modificação da matriz preparando um compósito de amido com PVA. Dessa maneira, este trabalho teve como objetivo o desenvolvimento de misturas de PVA, amido, ametrina e plastificante glicerol para o estudo de biodegradação e liberação controlada. Os resultados mostraram que os homopolímeros com ametrina apresentaram menor liberação que o compósito, indicando interação entre esses materiais. A evolução de CO₂ do compósito de PVA/amido/ametrina foi menor que as demais amostras, porém maior que o solo, indicando que biodegradação mais lenta, porém, não influenciando na microbiota do solo.

Palavras-chave: biodegradação, liberação controlada, amido, PVA, ametrina.

BIODEGRADATION OF PVA/STARCH COMPOSITES ENCAPSULATED WITH AMETRYNE HERBICIDE

Abstract: The pesticides control release is of great importance in reducing the amount applied these products to reduce their impact on the environment and human health, and reduce agricultural costs. Pesticides encapsulation in starch has received great attention, because the starch is a raw material of low cost, non-toxic, easy to use, biodegradable, however, tend to have limitations on mechanical behavior and the hydrophilic degradation. An attempt to minimize these issues would be the change of preparing a composite matrix of PVA/starch/ametryne. Thus, this study aimed to develop mixtures of PVA, starch and plasticizer glycerol ametryne for the study of biodegradation and controlled release. The results showed that the composite with PVA/starch/ametryne presented lower ametryne release than the homopolymers with ametryne, indicating interaction between these materials. The CO₂ evolution of the PVA/starch/ametryne composite was lower than the other samples, but higher than the soil, indicating slower biodegradation, however, not influencing the soil microbiota.

Keywords: biodegradation, release control, starch, PVA, ametryne.

1. Introdução

O crescimento da população mundial implica na busca de uma agricultura altamente produtiva (Rabello, 2011). Os altos valores alcançados na produção agrícola estão ligados ao uso de agrotóxicos, juntamente com fatores como condições climáticas favoráveis e aplicação de fertilizantes. Nesse sentido, a utilização de defensivos agrícolas é uma prática indispensável na proteção dos cultivos contra as pragas, doenças e plantas daninhas (Ghini et al., 1997).

Segundo Arias-Estevez et al. (2008), 60 a 70% dos pesticidas usados em campos agrícolas não alcançam a superfície alvo e estas frações são perdidas no ambiente. Os pesticidas se tornaram, desta forma, um dos poluentes orgânicos mais encontrados nas águas e no solo, gerando preocupações em relação aos seus efeitos sobre o meio ambiente e a vida humana (Canle et al., 2001). Neste cenário, a liberação controlada de defensivos agrícolas é uma estratégia fundamental para reduzir a quantidade aplicada destes produtos, reduzindo o seu impacto sobre o meio ambiente e à saúde humana, além de diminuir os custos agrícolas (Fernández-Pérez et al., 2008; Mills & Thurman, 1994; Sopenã et al., 2007).

O encapsulamento de pesticidas em amido tem recebido grande atenção, pois o amido é uma matéria-prima de baixo custo, não tóxica, e de fácil manipulação e biodegradável (Wienhold & Gish, 1994; Carr et al., 1992; El Bahri & Taverdet, 2005). Quando se utiliza destes sistemas, a liberação é regulada essencialmente por processos de difusão: quando os grânulos de amido são aplicados ao solo, absorvem água e incham, e o composto encapsulado difunde para fora da matriz de amido (Wienhold & Gish, 1994). No entanto, o processo de liberação fica mais difícil de ser controlado uma vez que, a difusão do composto ativo é governada pelas propriedades da matriz, de suas interações com o composto ativo e das condições do meio. Além disso, materiais produzidos utilizando amido como biopolímero possuem características atraentes, porém, tendem a apresentar limitações no comportamento mecânico e na degradação hidrofílica. Neste último caso, as moléculas de água podem atacar as ligações de hidrogênio da estrutura do amido enfraquecendo a resistência adesiva, diminuindo assim as propriedades funcionais do material. Uma tentativa para minimizar ou até mesmo anular estas questões seria a modificação da matriz preparando um compósito, por exemplo, de amido com PVA. O PVA tem sido utilizado em um grande número de aplicações industriais. Este polímero é um excelente adesivo, possui boa resistência a solventes, óleos e graxas e sua resistência a passagem de oxigênio é superior a de qualquer polímero conhecido. É um dos poucos polímeros semicristalinos solúveis em água com boas características interfaciais e mecânicas.

Dessa maneira, este trabalho teve como objetivo o desenvolvimento de misturas de PVA, amido, ametrina e plastificante glicerol para o estudo de biodegradação e liberação controlada.

2. Materiais e Métodos

O amido de milho utilizado foi o Amidex® 3001 (70% amilopectina e 30% amilose) gentilmente cedido pela Corn Products. O poli(álcool vinílico) utilizado foi da Sigma-Aldrich, 98% hidrolisado. A ametrina empregada foi Metrimex 500 SC, da Nufarm.

2.1. Métodos

Preparação dos homopolímeros, blendas e compósitos: Os filmes de amido com glicerol foram obtidos misturando 5% em massa de amido e 20% em massa de glicerol, em 30 mL de água. A gelatinização ocorreu a 90°C, durante 30 minutos. Após, o amido gelatinizado foi adicionado em placa de polipropileno (PP) e secos em estufa com circulação de ar a 40°C. Os filmes de PVA foram obtidos por casting, dissolvendo 5% em massa de PVA (98% hidrolisado) em 30 mL de água. A solubilização ocorreu a 90°C, durante 30 minutos, com agitação mecânica. A blenda de PVA/amido (1:1) foi obtida por casting, misturando PVA, amido e glicerol (20% em massa) em água, com agitação mecânica, a 90°C, durante 30 minutos, para a gelatinização do amido e solubilização do PVA. Após, diminuiu a temperatura para 70°C, para o acréscimo da ametrina. A agitação foi mantida por 10 minutos, para a completa homogeneização da ametrina. Todos os filmes foram adicionados em placas de PP e secos em estufa com circulação de ar a 40°C.

Biodegradação: As amostras foram recortadas 3x3 cm. Cerca de 0,5 g de cada amostra foi misturada com 50 g de solo compostado sob condições adequadas em uma câmara de reação 500 mL (respirômetro de Bartha e Pramer) a 28°C durante aproximadamente 23 dias. O acúmulo de CO₂ foi monitorado, seguindo a norma técnica brasileira (ABNT-NBR-14283 (1999)). Cada amostra foi analisada em triplicata, comparadas com amostras contendo somente solo compostado (controle). O dióxido de carbono produzido durante a atividade microbiana foi capturado por uma solução 0,20 M de KOH (10 mL), localizada ao lado dos respirômetro. Periodicamente, a solução de KOH foi removida e 1 mL de solução 0,5 M de cloreto de bário foi adicionado. O KOH residual foi titulado com solução de HCl 0,1 M padronizada.

Teste de liberação do agroquímico em água: Os testes foram feitos em meio aquoso, de acordo com Tomaszewska & Jarosiewicz (2002) e Pereira et al. (2012), em que a taxa de liberação da ametrina em função do tempo, à temperatura ambiente, foi comparada para cada um dos compostos. Um aparato montado, no qual uma massa conhecida do material foi colocada em membrana de diálise de 15 cm imerso em um béquer de 250 mL contendo água destilada. Os béqueres foram selados com filme plástico para reduzir as possíveis perdas por evaporação e mantidos a 25°C. Aliquotas foram coletadas em diferentes intervalos de tempo, ao longo de nove dias. Para efeitos de comparação, um teste com ametrina puro foi também realizado como experimento controle. A determinação da concentração de ametrina em solução foi feita por espectrofotometria de UV-Vis (Shimadzu-1601PC) com base numa curva de calibração previamente construída em um comprimento de onda específico ($\lambda=223\text{nm}$). Curvas de concentração ametrina versus tempo de liberação foram obtidas. Cada experimento foi feito em duplicata com medições simultâneas sob as mesmas condições para todas as amostras.

3. Resultados e Discussão

As curvas de liberação foram analisadas para obter informação sobre possíveis mecanismos que governam o processo de liberação, de acordo com Grillo et al. (2011). Na figura 1, o estágio de liberação para todas as amostras foram comparadas com a solubilização da ametrina pura em água, após 8 dias. A blenda de PVA/amido com ametrina foi a que apresentou maior liberação da ametrina neste período, seguido dos filmes de PVA/ametrina e amido/ametrina.

Quando os polímeros de PVA ou amido está misturado com ametrina, a liberação é menor que a blenda de PVA/amido com ametrina. Estes resultados sugerem que os polímeros PVA e amido apresentam interação de van der Waals com a ametrina, referentes aos grupos OH do PVA ou amido com os grupos NH da ametrina. Porém,

a interação da blenda de PVA/amido com ametrina é desfavorecida, sugerindo forte interação entre os polímeros fortemente ligados e parte da ametrina apresenta-se livre, liberando mais facilmente.

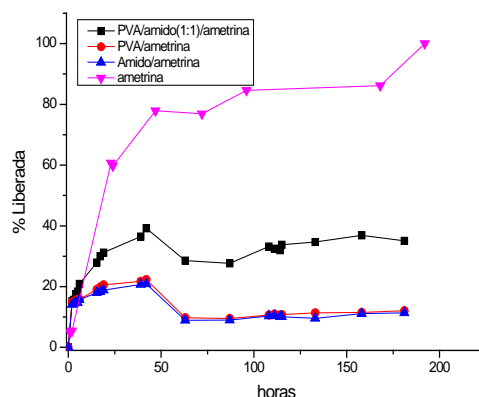


Figura 1. Liberação do agroquímico ametrina encapsulado em matriz de PVA, amido e PVA/amido (1:1) em água, em temperatura ambiente.

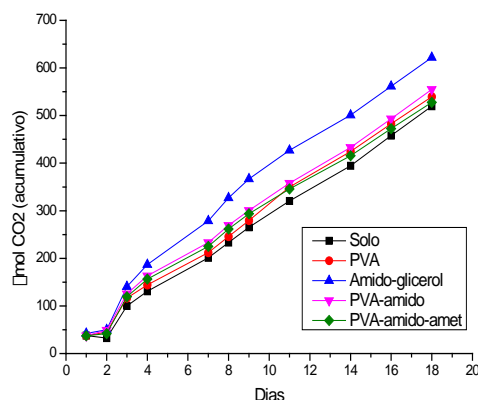


Figura 2. Evolução de CO₂ em solo compostado para os filmes de PVA, amido, blenda de PVA/amido (1:1) e PVA/amido/ametrina.

A evolução de CO₂ do PVA, amido, blenda de PVA/amido e composto de PVA/amido/ametrina é apresentada na Figura 2. Todas as amostras apresentaram evolução de CO₂ semelhante ou superior ao solo compostado, indicando que as amostras não interferiram negativamente na microbiota do solo. Os filmes de amido foram os que apresentaram maior evolução de CO₂ indicando a preferência dos micro-organismos na biodegradação deste material. A blenda de PVA/amido apresentou biodegradação superior ao PVA. O amido neste caso atua como modulador na biodegradação. O composto de PVA/amido/ametrina apresentou evolução semelhante ao solo, indicando uma biodegradação mais lenta quando comparado com as demais amostras, no período de análise observado. Porém, o composto não interferiu na microbiota do solo, indicando que o agroquímico ametrina não apresentou toxicidade aos micro-organismos do solo.

4. Conclusões

Verificou-se que a ametrina presente no amido ou no PVA apresentou menor liberação que a ametrina pura e que no composto de PVA/amido (1:1)/ametrina, indicando interação entre a ametrina e amido ou ametrina e PVA, influenciando na liberação do agroquímico em água. Porém, quando a ametrina foi incorporada na blenda, a taxa de liberação do agroquímico foi maior que apenas com um dos polímeros, resultantes da maior interação entre os polímeros em relação a ametrina. O composto de PVA/amido (1:1)/ametrina apresentou menor evolução de CO₂ que as demais amostras, porém não inibiu na evolução de CO₂ do solo, indicando que o agroquímico encapsulado não interferiu na microbiota do solo, no período avaliado.

Agradecimentos

Os autores agradecem a Embrapa, Fapesp, CNPq e Capes, pelo suporte financeiro.

Referências

- ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas; Resíduos em solos - Determinação da biodegradação pelo método respirométrico; NBR 14283, 1999.
- Arias-Estévez, M.; López-Periago, E.; Martínez-Carballo, E.; Simal-Gándara, J.; Mejuto, J.; García-Río, L. The mobility and degradation of pesticides in soils and the pollution of groundwater resources. *Agriculture, Ecosystems and Environment*, v. 123, p. 247–260, 2008.
- Carr, M. E.; Wing, R. E.; Doane, W. M. Encapsulation of Atrazine Within a Starch Matrix by Extrusion Processing. *Cereal Chemistry*, 68, 262-266, 1992.
- El Bahri, Z.; Taverdet, J. L. Optimization of an herbicide release from ethylcellulose microspheres. *Polymer Bulletin*, 54, 353–363, 2005.
- Fernández-Pérez, M.; Flores-Céspedes, F.; González-Pradas, E.; Villafranca-Sánchez, M.; Pérez-García, S.; Garrido-Herrera, F.J. Use of Activated Bentonites in Controlled-Release Formulations of Atrazine. *Journal of Agriculture and Food Chemistry*, v.52, p.3888-3893, 2004.
- Ghini, R.; Ligo, M. A. V.; Hermes, L. C. Efeito de herbicidas na biomassa microbiana de solos de arroz irrigado. *Ecossistema (FAZMCG)*, v. 22, p. 99-103, 1997.
- Grillo, R.; Pereira, A.E.; de Melo, N.F.; Porto, R.M.; Feitosa, L.O.; Tonello, P.S.; Dias Filho, N.L.; Rosa, A.H.; Lima, R.; Fraceto, L.F. Controlled release system for ametryn using polymer microspheres: Preparation, characterization and release kinetics in water. *Journal Hazardous Materials*, 186(2-3):1645-1651, 2011.
- Mills, M. S.; Thurman, E. M. Preferential dealkylation reactions of s-triazine herbicides in the unsaturated zone. *Environmental Science & Technology*, 28, 600-605, 1994.
- Pereira, E.I.; Minussi, F.B.; Cruz, C.C.T.; Bernardi, A.C.C.; Ribeiro, C. Urea-montmorillonite-extruded nanocomposites: A Novel slow-release material. *Journal of Agriculture and Food Chemistry*, 60(21):5267-5272, 2012.
- Rabello, W. S. Sorção e lixiviação de herbicidas. 2011. 27p. Monografia (Graduação em Ciências Agrárias)- Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, Campos dos Goytacazes, RJ.
- Sopenã, F.; Cabrera, A.; C. Maqueda, Morillo, E. Ethylcellulose formulations for controlled release of the herbicide alachlor in a sandy soil. *Journal of Agriculture and Food Chemistry*, v. 55, p.8200–8205, 2007.
- Tomaszewska, M; Jarosiewicz A. Use of polysulfone in controlled-release NPK fertilizer formulations. *Journal of Agriculture and Food Chemistry*, 50(16):4634-4639, 2002.
- Wienhold, B. J., Gish, T. J. Chemical Properties Influencing Rate Of Release Of Starch Encapsulated Herbicides: Implications For Modifying Environmental Fate. *Chemosphere*, 28, 1035-1046, 1994.



CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA E MICROBIOLÓGICA DE FILMES DE PEBD COM NANOPARTÍCULAS PARA APLICAÇÃO COMO EMBALAGENS PARA ALIMENTOS

F. da C. Puti¹, A.A. Becaro¹, D.S. Corrêa³, M.D. Ferreira³

(1) Universidade Federal de São Carlos, UFSCar, Rodovia Washington Luís, km 235, 13565-905, São Carlos, SP, nandacupu@hotmail.com, alibecaro@hotmail.com

(2) Embrapa Instrumentação, Rua XV de Novembro, 1452, 13560-970, São Carlos, SP, daniel.correa@embrapa.br, marcos.david@embrapa.br

Resumo: Filmes poliméricos com nanopartículas metálicas têm sido utilizados em embalagens alimentícias, apresentando propriedades que contribuem para a manutenção da qualidade dos produtos finais. Objetiva-se nesse trabalho caracterizar filmes poliméricos contendo nanopartículas de prata na aplicação em embalagens para produtos hortifrúti. Para tanto, filmes de polietileno de baixa densidade com nanopartículas de prata fornecido por uma empresa comercial, na forma de sacos para embalagem, serão caracterizados, em termos de propriedades térmicas, química e antimicrobiana. Os filmes com nanopartículas de prata caracterizados estão sendo investigados na aplicação como embalagem de hortifrúti.

Palavras-chave: nanopartículas de prata, pós-colheita, atividade antimicrobiana, propriedades térmicas.

CHARACTERIZATION OF PHYSICO-CHEMICAL AND ANTI-MICROBIAL PROPERTIES OF LDPE FILMS WITH NANOPARTICLES FOR APPLICATIONS IN FOOD PACKAGING

Abstract: Polymer films with metal nanoparticles have been used in food packaging, showing properties that contribute to the maintenance of quality of final products. Objective in this work is to characterize polymer films containing silver nanoparticles in packaging applications for fruits and vegetables products. For this purpose, films of low density polyethylene with silver nanoparticles provided by a commercial company, in the form of packaging bags, will be characterized in terms of thermal, chemical and antimicrobial properties. The films with silver nanoparticles characterized are being investigated in the application as packaging for fruits and vegetables packaging.

Keywords: silver nanoparticles, postharvest, antimicrobial activity, thermal properties.

1. Introdução

A Nanotecnologia está relacionada à aplicação de partículas ou interfaces com ao menos uma dimensão na escala de 1 a 100 nm (ARNAUD e STAMFORD, 2010). Incorporar nanopartículas metálicas em filmes poliméricos tem potencializado as funcionalidades de embalagens, contribuindo com o surgimento de novas e melhores propriedades do material compósito, em comparação aos materiais isolados (SCHIMID, 1992; TANAKA et al., 1996; DURÁN et al., 2010). As embalagens antimicrobianas têm o intuito de reduzir ou retardar o crescimento microbiano presente, principalmente, na superfície dos alimentos embalados, onde ocorrem as principais reações de deterioração (DURÁN et al., 2010) além das propriedades essenciais como armazenar, proteger e conter informações sobre o produto nela acondicionado.

As nanopartículas de prata, quando aplicadas em um polímero, incrementam as propriedades das embalagens com sua ação antimicrobiana, importante atributo para a preservação de alimentos (AOUADA, 2009; AUGUSTIN, et al., 2009). Acredita-se que a aplicação das nanopartículas de prata na embalagem atue como eficaz coadjuvante na conservação pós-colheita de frutas e hortaliças, devido à sua atividade antimicrobiana e as demais propriedades, tais como estabilidade térmica e atividade antimicrobiana investigadas neste trabalho. Neste contexto, objetiva-se caracterizar filmes poliméricos contendo nanopartículas de prata em termos de suas propriedades térmicas, espectroscópicas e o efeito antimicrobiano, visando aplicação em embalagens de produtos hortifrúti.

2. Materiais e Métodos

2.1. Material Utilizado

Filmes de polietileno de baixa densidade (PEBD) aditivados com nanopartículas de prata (PEBD/NPAg), em concentração comercial, foram fornecidos por uma empresa nacional especializada em forma de sacos para

embalagem, com dimensões de 20 x 35 cm. Sacos de PEBD puro (PEBD), com as mesmas dimensões, também foram fornecidos para comparação.

2.2. Caracterização dos Filmes

2.2.1. Análises Termogravimétricas (TGA)

Amostras de $10 \text{ mg} \pm 0,20 \text{ mg}$ foram analisadas utilizando TA Instruments (TGA500) atmosfera oxidativa de 60 mL min^{-1} , razão de aquecimento de 10°C e intervalo de temperatura de 10°C a 800° .

2.3. Avaliação da atividade antimicrobiana dos filmes

Para avaliar a atividade antimicrobiana dos filmes, foram utilizados testes *in vitro* com base na norma JIS Z 2801:2000 “Antimicrobial products – Test for antimicrobial activity and efficacy” (JAPANESE INDUSTRIAL STANDARD, 2000). Utilizou-se cepas de bactéria Gram-negativa *Escherichia coli* (ATCC 8739). O teste consiste no contato dos filmes PEBD-NPAg e PEBD (controle) com inóculo de *E.coli* a $6.10^5 \text{ UFC mL}^{-1}$ por 24 h, como descrito pela norma para quantificar a redução e/ou inibição do crescimento bacteriano.

3. Resultados e Discussão

3.1. Caracterização dos Filmes

3.1.1. Análise Termogravimétrica

O processo de decomposição térmica dos dois filmes ocorreu em uma única etapa de perda de massa, assim como ocorreu com os compósitos de PEBD estudados por Deng *et al.*, (2014) (Figura 1). Pode-se observar que os filmes analisados apresentam estabilidade térmica semelhantes, com temperatura de início extrapolado de degradação (T_{onset}) de 348°C para PE e 356°C para NP. O ligeiro aumento nos valores da T_{onset} para NP evidencia o aumento no número de cristalitos nos filmes, retardando o início da degradação (fusão) do filme (MUNARO, 2007). A massa residual obtida após o tratamento térmico, mensurado a 700°C nos dois filmes, foi em torno de 0,99 % para PE e 0,57 % para PEBD+NPAg. A menor porcentagem residual para os filmes contendo NPAg deve-se, provavelmente, a degradação total da porção orgânica da amostra que inclui o SiO_2 detectado pela análise de EDS, não presente na amostra de PEBD puro.

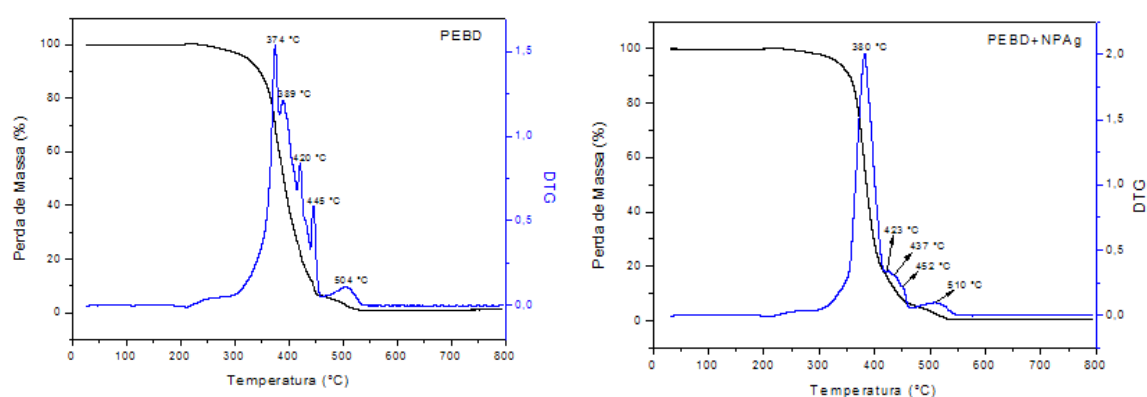


Figura 1. Análise termogravimétrica nos filmes convencionais (PEBD) e filmes com nanopartículas de prata (PEBD-NPAg) em atmosfera oxidativa.

A temperatura de degradação em 50 % de perda de massa foi de 390°C e 384°C para PEBD e PEBD+NPAg, respectivamente (Tabela 1). Observa-se que a adição de masterbatches contendo NPAg, na concentração comercial presente no filme estudados, diminuiu a estabilidade térmica, provavelmente devido a maior carga orgânica que compõe esse filme. Os valores encontrados para PEBD estão próximos ao encontrado por (BASFAR e ALI, 2011) ($T_{50\%}$ 409°C).

Tabela 1. Dados da análise termogravimétrica de filmes de PEBD e de PEBD-NPAg em atmosfera oxidativa.

Filmes	T _{onset} (°C)	T _{50%} (°C)	Δm	r (%) a 700°C
PEBD	350	390	99,27	0,99
PEBD+NPAg	358	384	99,45	0,57

3.2. Avaliação da atividade antimicrobiana dos filmes

Os filmes aditivados com NPAg apresentou redução microbiana de 90,92% contra *E. coli* (Tabela 2). A literatura indica que o efeito antimicrobiano das nanopartículas de prata é mais eficiente nas bactérias Gram-negativas, como a *E. coli*, devido a estabilidade em meio coloidal, modulando o perfil de fosfotirosinas presente nas proteínas bacterianas, interferindo no crescimento das bactérias (KIM et al., 2007; SINGH et al., 2008).

Tabela 2. Avaliação antimicrobiana dos filmes contendo NPAg.

	Inóculo Inicial	Concentração após 24h de contato	Redução
	(UFC mL ⁻¹)	(UFC mL ⁻¹) <i>Escherichia coli</i>	(%)
PEBD	9,30 x10 ⁴	9,30 x10 ⁴	0
PEBD + NPAg	9,30 x10 ⁴	8,83 x10 ³	90,92

4. Conclusões

Conclui-se que os filmes aditivados com nanopartículas de prata apresentaram estabilidade térmica semelhante aos filmes convencionais. O ensaio microbiológico indicou que o filmes estudados possuem atividade antimicrobiana contra *E.coli*. Estes dados são indicativos que os filmes com NPAg podem tem potencial de serem utilizados como embalagens de alimentos, porém requer outros estudos para comprovar sua eficácia. O uso de embalagem com nanopartículas de prata é considerado promissor no aumento da conservação de frutas e hortaliças, agregando valor comercial ao produto e diminuindo perdas pós-colheita, devido ao incremento em suas propriedades.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao CNPq, FAPESP, FINEP, CAPES, a Embrapa Instrumentação.

Referências

- AOUADA, M. R. M. Aplicação de Nanopartículas em Filmes Utilizados em Embalagens para Alimentos. Tese, Universidade Federal de São Carlos, 2009.
- ARNAUD, T. M. S.; STAMFORD, T. C. M. In: Biotecnologia aplicada à agricultura. Figueiredo, M. V. B. et al. Ed.; Brasília, DF: Embrapa Informação Tecnológica; Recife, PE: Instituto Agronomico de Pernambuco (IPA), 2010; 761p.
- AUGUSTIN, M. A.; SANGUANSRI, P. Advances in Food and Nutrition Research. 2009, 58, 183-213.
- BASFAR, A.; ALI, Z. Physico-chemical properties of low density polyethylene and ethylene vinyl acetate composites cross-linked by ionizing radiation. Radiation Physics and Chemistry, v. 80, n. 2, p. 257-263, 2011. ISSN 0969-806X.
- DENG, C.; ZHAO, J.; DENG, C. L.; LV, Q.; CHEN, L.; WANG, Y. Z. Effect of two types of iron MMTs on the flame retardation of LDPE composite. Polymer Degradation and Stability, v. 103, p. 1-10, 2014. ISSN 0141-3910.
- DURÁN, N.; MARCATO, P. D.; CONTI, R. D.; ALVES, O. L.; COSTA, F. T. M.; BROCCCHI, M. Potential Use of Silver Nanoparticles on Pathogenic Bacteria, their Toxicity and Possible Mechanisms of Action. J. Braz. Chem. Soc. 2010, 21, 949-959.
- JAPANESE INDUSTRIAL STANDARD. JIS Z 2801: Antimicrobial products – test for antimicrobial activity and efficacy. Tokio, 2000. 11p.
- MUNARO, M. Desenvolvimento de blendas de polietileno com desempenho aperfeiçoado para utilização no setor elétrico. 2007. 66 f. Tese Doutorado em Engenharia e Ciências dos Materiais, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2007.
- KIM, J. S.; KUK, E.; YU, K. N.; KIM, J.; PARK, S. J.; LEE, H. J.; KIM, S. H.; PARK, Y. K.; PARK, Y. H.; HWANG, C. Y.; KIM, Y. K.; LEE, Y. S.; JEONG, D. H.; CHO, M. H. Antimicrobial effects of silver nanoparticles. Nanomedicine: Nanotechnology, Biology, and Medicine 3 (2007) 95–101
- SCHIMID, G. Large clusters and colloids. Metals in the embryonic state. Chemical Review. 1992, 92, 1709-1727.

SINGH, M.; SINGH, S.; PRASAD, S.; GAMBHIR, I. S. Nanotechnology in medicine and antibacterial effect of Silver nanoparticles. *Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures* Vol. 3, No.3, September 2008, p. 115 – 122.

TANAKA, T., TAKENAKA, S.; FUNABIKI, T.; YOSHIDA, S. *Journal of Chemical Society Faraday Transactions*. 1996, v. 92, n. 11, 1975-1979.



DESENVOLVIMENTO DE NANOBIOSSENSORES UTILIZANDO CANTILEVERS INTELIGENTES PARA DETECÇÃO DO HERBICIDA MESOTRIONA

L.F. Rodrigues¹, M.A. Andrade¹, A.L.D. Moreau², C. Steffens³, F.L. Leite¹

(1) Universidade Federal de São Carlos, UFSCar, Rodovia João Leme dos Santos, Km 110, 18052-780, Sorocaba, SP, li.francischini@gmail.com, mariana_arnaud@hotmail.com, fabioleite@ufscar.br

(2) Instituto Federal de São Paulo, IFSP Rua Olímpio de Oliveira, 1561, 18202-000, Itapetininga, SP, aldmoreau@gmail.com

(3) Universidade Regional Integrada do Alto Uruguai e das Missões, Avenida Sete de Setembro, 1621, 99700-000, Erechim, RS, claristeffens@yahoo.com.br

Resumo: Sensores Nanomecânicos de *Cantilever* (NCS, do inglês, *Nano Cantilevers Sensor*) são dispositivos sensíveis à massa e força, a nível molecular. *Cantilevers* podem ser transformados em sensores ou biossensores específicos por meio da funcionalização de sua superfície com um material que adsorva ou se ligue seletivamente a uma determinada substância. Assim este trabalho teve por objetivo desenvolver uma técnica de funcionalização de *cantilever* utilizando 3-AminoPropilTrietoxi-Silano (APTES) para avaliar a detecção de herbicidas inibidores enzimáticos, em especial o mesotriona por meio dos nanobiossensores. O nanodispositivo foi construído a partir da funcionalização dos *cantilever* com monocamadas auto montáveis, contendo na última camada o herbicida Mesotriona. Os experimentos foram desenvolvidos em meio líquido, realizando ensaios para avaliar o comportamento do *cantilever* quando exposto a interferências do meio externo, e quando exposto a enzima alvo. Foram analisadas as deflexões do *cantilever* pelo tempo, e obtida uma média que foram analisadas dando resultados positivos, que demonstraram que o nanobiossensor de *cantilever* é capaz de detectar a enzima específica, através de uma deflexão representativa. Para confirmar a presença do herbicida no *cantilever* e verificar a ligação da enzima-alvo, foi utilizado um marcador fluorescente e observado em Microscopia Confocal, confirmando dessa maneira a ligação herbicida/enzima.

Palavras-chave: nanobiossensores, *cantilever*, funcionalização, enzima, herbicidas.

DEVELOPMENT OF NANOBIOSSENSORS USING SMART CANTILEVERS TO DETECT MESOTRIONE HERBICIDE

Abstract: Nano Cantilevers Sensor (NCS) are sensitive to the mass and strength, at the molecular-level. Cantilevers can be transformed into specific sensors or biosensors by functionalizing its surface with a material that adsorbs or selectively binds to a particular substance. Thus this work aimed to develop a technique of cantilever functionalization using 3-aminopropyl triethoxysilane (APTES) to assess the detection of enzyme-inhibiting herbicides, especially the mesotrione through nano biosensors. The nano-device was constructed from the cantilever functionalization with monolayers self-mountable, with the last layer containing the herbicide Mesotrione. The experiments were conducted in a liquid medium, performing tests to evaluate the behavior of the cantilever when exposed to interference from outside, and when exposed to the target enzyme. Deflections of cantilever were analyzed by time, and an average obtained were analyzed, giving positive results showed that the nanobiosensor cantilever is able to detect the specific enzyme through a representative deflection. To confirm the presence of the herbicide on the cantilever and verify the binding of the target-enzyme, a fluorescent label was used and observed in Confocal Microscopy, thus confirming the connection of herbicide / enzyme.

Keywords: nanobiosensors, cantilever, functionalization, enzyme, herbicide

1. Introdução

Um biossensor pode ser definido como um dispositivo de detecção, contendo um componente biológico ativo (enzimas, anticorpos, antígenos, células, etc.) diretamente acoplado à superfície de um material, no qual será explorada uma propriedade térmica, óptica, elétrica ou mecânica como elemento sensor. Em particular, nos sensores de *cantilevers* avaliam-se as propriedades mecânicas de uma microalavanca que se comporta como um sistema massa-mola, cuja constante de mola é conhecida. Este sistema pode detectar interações até da ordem de pN (PicoNewtons), sendo extremamente sensível na detecção de moléculas de interesse, como enzimas, herbicidas, antígeno, anticorpo (FERREIRA, 2006).

Biossensores baseados em *cantilever* originam-se da Microscopia de Força Atômica (AFM, do inglês, *Atomic Force Microscopy*), que foi desenvolvida em 1986 por Binning, Quate e Gerber (BINNING, 1986). Para atuar como excelentes biossensores, os *cantilevers* necessitam ser recobertos com uma camada sensível (funcionalizados), a qual deve ser específica e capaz de reconhecer moléculas de interesse. A adsorção dessas moléculas na haste causa uma tensão na superfície, resultando na curvatura do *microcantilever* (STEFFENS, 2012). O 3-AminoPropilTrietoxi-Silano (APTES) é um reagente muito utilizado para a funcionalização de superfícies de ouro, ligando-se covalentemente à superfície por um processo chamado de “silanização”. Desta forma é possível formar um filme uniforme de poucas camadas onde o grupo funcional amina (NH_2) do APTES fica exposto. O grupo funcional amina (NH_2) reage fortemente com o grupo carboxila (COOH), geralmente presente em moléculas biológicas (MOREAU, 2011).

A proposta deste trabalho foi o desenvolvimento de um nanobiossensor de *cantilever* funcionalizado com herbicida mesotriona capaz de detectar a enzima HPPD. Os herbicidas têm sido largamente usados nas últimas décadas em todo o mundo (VIDAL, 2002), portanto é fundamental o estudo de seu comportamento e sua possível detecção.

2. Materiais e Métodos

Para obtenção das medidas de interação entre o herbicida e a enzima, foi utilizado neste trabalho o AFM *Veeco Multimode V*® com o pacote *PicoForce*®, no modo contato e em meio líquido, utilizando uma célula líquida (*fluid cell*). O software utilizado para obtenção das medidas foi o *NanoScope 7.0*®, e os dados foram tratados no programa *OriginPro 7.0*.

Os *cantilevers* utilizados apresentam geometria retangular, são de nitreto de silício com uma das faces revestida com ouro e titânio, fabricante *Brüker*, modelo MLCT-OW.

A enzima utilizada foi a HPPD humana, obtida da *Acris Antibodies, Inc* (San Diego, CA), NCBI NP_001165464, em pó, a qual foi reconstituída em água Mili-Q®.

O agroquímico padrão de Mesotriona foi obtido da empresa *Chem Service* (West Chester, PA). Para o preparo, foi diluído 0,0333g de Mesotriona em 50ml de Acetona. Para o processo de funcionalização da superfície dos *cantilevers*, utilizou-se materiais de pureza analítica: trietilamina (TRI), 3-aminopropiltrietoxissilano (APTES), e 1-etil-3-(3-dimetilaminopropil)carbodiimida, (EDC), todos fornecidos pela *Sigma-Aldrich*® (St. Louis, MO) e caseína (CAS) obtida de leite em pó desnatado.

Para o processo de funcionalização primeiramente os *cantilevers* foram levados ao ProCleaner™ modelo UV.PC.220 Plus (BIOFORECE Nanosciences) para esterilização.

Os *cantilevers* limpos foram inseridos na câmara de reação por 45 min, juntamente com APTES (40μl) e Trietilamina (40μl), onde ocorreu a evaporação dos reagentes. O APTES ligará covalentemente seus grupos silanóis (Si-OH) com os grupos hidroxilas (OH) presentes na superfície do *cantilever*, enquanto que a Trietilamina permite que o pH permaneça neutro, favorecendo a reação com o agente biológico.

A imobilização do herbicida nos *cantilevers* já funcionalizados ocorreu através da imersão em solução de EDC com herbicida, em fluxo de nitrogênio por 45 min. Após esse período os *cantilevers* foram imersos em solução de caseína e levadas a estufa por 1 h a 37°C.

O *cantilever* preparado foi colocado em célula líquida e levado ao AFM para aquisição das medidas. Durante as medidas são adquiridos aproximadamente 600 gráficos que analisados representam uma média da deflexão do *cantilever* pelo tempo quando foi injetado na célula líquida uma solução salina, e posteriormente a solução de enzima.

A confirmação da ligação da enzima com os herbicidas presentes no *cantilever* foi realizada através de imagens em Microscópio Confocal à Laser (*Leica*, modelo TCS SP8). Nos *cantilevers* imobilizados com herbicida mesotriona foi adicionada a enzima HPPD, foi deixado por 10 minutos para que ocorresse a ligação, seguidamente o *cantilever* foi imerso em solução de Fluorescamina ($\text{C}_{17}\text{H}_{10}\text{O}_4$; Sigma-Aldrich, USA) por 1 hora ao abrigo de luz, lavado em água e imediatamente analisado.

3. Resultados e Discussão

Em testes realizados para verificar o comportamento do *cantilever* não funcionalizado quando submetido à injeção de solução salina e de solução de enzima foi obtida uma deflexão de aproximadamente 0,260 mV, como pode ser observada na Figura 1. Essa deflexão é referente à perturbação causada no sistema quando este é submetido a uma interferência externa.

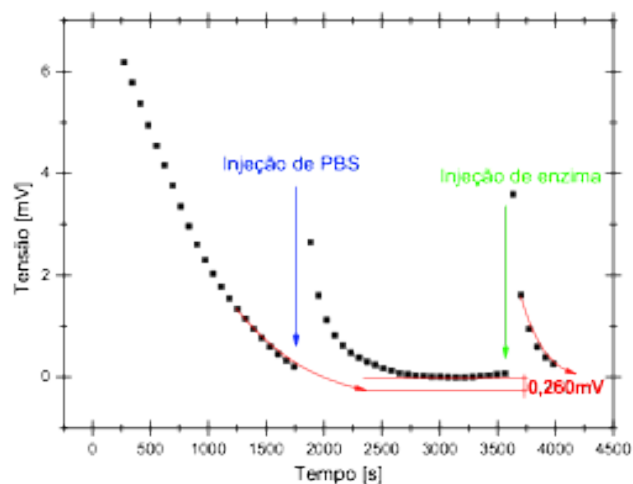


Figura 1. Comportamento do *cantilever* quando injetada solução salina e solução de enzima no sistema.

Nos testes com o *cantilever* funcionalizado com APTES e imobilizado com herbicida foi verificada que a deflexão provocada após a injeção de solução de enzima foi muito maior do que a deflexão causada pela injeção de solução salina.

Na Figura 2 observamos que a primeira deflexão é causada pela injeção de solução salina, e corresponde a 1,08 mV, já a segunda deflexão, de 11,44 mV corresponde a deflexão causada após a injeção de solução de enzima. Essa deflexão representativa sugere que ocorreu a ligação dos herbicidas presentes no *cantilever* com as enzimas que estavam em solução, mostrando que nosso nanobiossensor é capaz de fazer a detecção esperada.

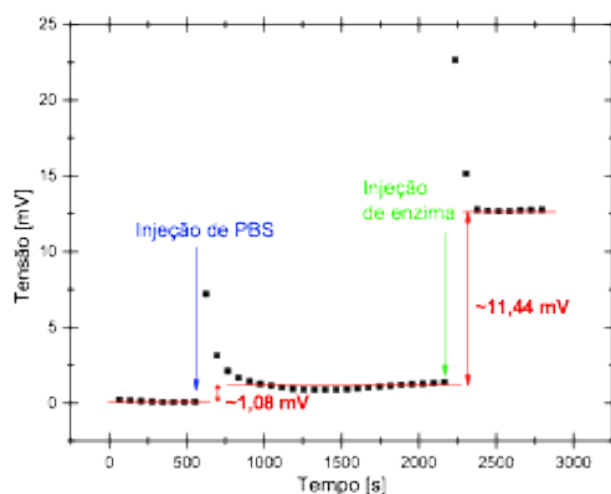


Figura 2. Deflexão do *cantilever* de 1,59 mV quando injetada solução salina, e de 12,25 mV quando injetada solução de enzima a uma concentração de $2,2 \times 10^{-6}$ mol/L.

Para verificar se ocorreu a imobilização do herbicida no *cantilever* e a ligação da enzima nestes herbicidas foi realizado a microscopia confocal, que comprovou que a imobilização foi eficiente e que ocorreu a ligação herbicida/enzima. Na Figura 3 podemos observar o *cantilever* com os herbicidas e enzimas ligados.

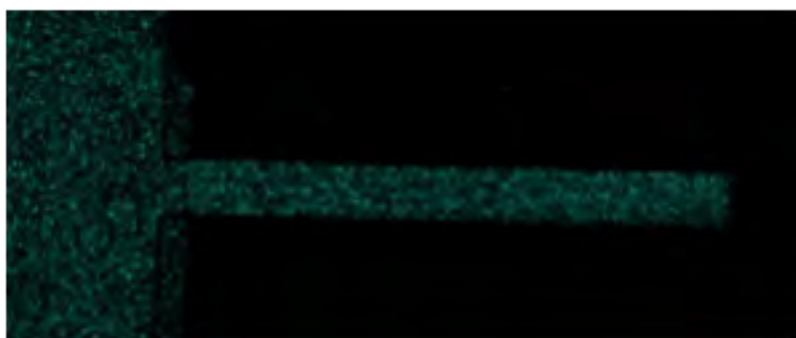


Figura 3. Imagem de microscopia confocal mostrando que a enzima se ligou aos herbicidas presentes no *cantilever*.

4. Conclusões

Verifica-se que é possível detectar uma diferença na deflexão dos *cantilevers* quando injetada a enzima que se liga ao herbicida, e que quando injetada alguma solução sem o ligante específico esta variação de tensão foi menor. Esses resultados demonstram que foi possível desenvolver o nanobiossensor para detecção do herbicida. Dessa maneira, foi realizada, de maneira inédita a detecção do herbicida Mesotriona através da deflexão dos *cantilevers* de AFM.

Agradecimentos

Os autores agradecem a todos do grupo de pesquisa GNN, e as agências financiadoras, CNPq e CAPES.

Referências

- FERREIRA, A. A. P.; P. I.; YAMANAKA, H.; Microscopia de força atômica aplicada em imunossaios. *Quim. Nova*, Vol. 29, No. 1, 137-142, 2006.
- G. BINNIG, C. F. QUATE AND CH. GERBER, *Physical Review Letters*, 56 930-933 (1986).
- MOREAU, ALBERTO LUIS DARIO. *Microscopia de força atômica em materiais biológicos: biossensores e nanoferramentas*. (2011). 100f. Tese (Doutorado em Ciências). Instituto de Física “Gleb Wataghin”, Universidade Estadual de Campinas, São Paulo. 2011.
- STEFFENS, C. *Desenvolvimento de Microcantilever Funcionalizado com Polímero Condutor para a Detecção de Compostos Orgânicos Voláteis e Umidade Relativa*. (2012). 180f. Tese (Doutorado em Biotecnologia). Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia, Universidade Federal de São Carlos, São Paulo. 2012.
- VIDAL, R. A. *Ação dos herbicidas: absorção, translocação e metabolização*. Porto Alegre: Evangraf, 2002. 89 p.



DESENVOLVIMENTO DE NANOBIOSSENSORES PARA A DETECÇÃO DE PRAGAS NA AGRICULTURA: CTV - CITRUS TRISTEZA VIRUS

M.A. Andrade¹, L.F. Rodrigues¹, A.L.D. Moreau², F.L. Leite¹

(1) Universidade Federal de São Carlos, UFSCar, Rodovia João Leme dos Santos, km 110, 13506-900, Sorocaba, SP, mariana_arnaud@hotmail.com, li.francischini@gmail.com, fabioleite@ufscar.br

(2) Instituto Federal de São Paulo, IFSP, Rua Olímpio de Oliveira 1561, 13202-000, Itapetininga, SP, aldmoreau@gmail.com

Resumo: No âmbito acadêmico-científico diversas linhas de pesquisa visam resolver problemas de diferentes estirpes desde os econômicos aos ambientais. Nosso projeto visa, em longo prazo, sanar um considerado problema ambiental dessas duas frentes: ambiental e econômica, uma vez que nosso estudo tem como objetivo a construção de um sensor que detecta umas das pragas contidas no ramo da agricultura, uma das bases da economia brasileira. O CTV (*Citrus Tristeza Virus*) consiste em uma fitopatologia, esta atinge cultivares de citros, como as laranjeiras, e se utilizam destes como hospedeiros. Para a detecção de diversos patógenos como o CTV, são utilizadas diversas técnicas de sensoriamento, uma dessas técnicas é explorada em nosso projeto, baseado na construção de um nanobiossensor fundamentado na Microscopia de Força Atômica (AFM - *Atomic Force Microscopy*). A partir das metodologias de imobilização e funcionalização de microalavancas inteligentes e das técnicas de microscopia atômica, construímos um sensor em escala nanométrica, capaz de detectar uma ligação específica antígeno-anticorpo do Vírus CTV. De acordo com nossos resultados verificamos que a técnica de sensoriamento se mostrou efetiva e de ampla aplicação, uma vez que foi possível detectar a deflexão da microalavanca na escala de milivolts (mV) a partir de uma concentração mínima da solução de antígeno.

Palavras-chave: CTV, agricultura, nanotecnologia, biossensor, AFM.

NANOBIOSSENSORS DEVELOPMENT FOR DETECTION OF PESTS IN AGRICULTURE: CTV - CITRUS TRISTEZA VIRUS

Abstract: In the current academic-scientific context, different lines of research are being developed to solve problems of different kinds: from economic to environmental. Our project want, at long-term, solve one environmental problem exactly considered of these two fronts: environmental and economical, since our study want to build a sensor that detects a pest included in the field of agriculture, one of the bases of Brazilian economy. The CTV (*Citrus Tristeza Virus*) consists of a plant pathology that affects citrus cultivars, such as orange, used as hosts. For the detection of various pathogens, such as CTV, are used various sensing techniques, one of these techniques is explored in our project based on the construction of a nanobiosensor using Atomic Force Microscopy (AFM - *Atomic Force Microscopy*). According the methods of immobilization and functionalization of intelligent microcantilevers and atomic microscopy techniques, we constructed a sensor in nanoscale, able to detect a specific antigen-antibody link Virus CTV. In accordance with our results, we can see that the sensing technique was effective and wide application, since it is possible to detect the deflection of microcantilever in the scale of millivolts (mV) from a minimum antigen concentration of the solution.

Keywords: CTV, agriculture, nanotechnology, biosensor, AFM.

1. Introdução

O Vírus da Tristeza do Citrus (CTV) trata-se de uma fitopatologia importante para a citricultura brasileira atual, pois ainda interfere diretamente o setor econômico primário do Brasil (RODRIGUES et al., 2011). Este patógeno encontra-se inserido no gênero *Closterovirus*, se limitando as células do tecido transportador de seiva elaborada – o floema – de seu hospedeiro, sendo este cultivares de citros (FILHO et al., 2002). A estrutura da molécula viral é flexível e longa, possui cerca de 10 a 12 nm de diâmetro e 2 µm de comprimento, sendo seu genoma cerca de três vezes maior do que o de outros vírus fitopatógenos conhecidos (MARQUES, 2003).

Os vetores de transmissão são diversos afídeos, bem como o método de transmissão através da enxertia de plantas infectadas, caracterizadas por obterem caneluras no lenho, declínio do crescimento, perda do vigor, produção de frutos menores e azedos, amarelecimento, clorose, necrose do floema e extinção das reservas de amido ocasionando morte da raiz (FILHO et al., 2002) e (DIAS, 2002). Dessa forma, a partir do forte impacto do CTV

na citricultura brasileira, como redução da produtividade e perda de pomares, tanto comunidade científica quanto a empresarial reconhecem a importância da detecção do vírus abordado.

A detecção do vírus pode ser realizada a partir da Microscopia de Força Atômica (*Atomic Force Microscopy* - AFM), que utiliza a ponta fixada a uma haste, denominada *cantilever* (microalavanca) que deflete em função da interação da ponta com a superfície (ALMEIDA, 2005). A deflexão da alavanca é medida por um sistema que detecta a posição do *cantilever* e produz um sinal enviado ao circuito de realimentação do microscópio. Nosso projeto pretende abordar justamente essa propriedade mecânica de deflexão como elemento do biossensor, pois o AFM consegue detectar pequenas variações de envergadura das microalavancas oriundas da interação antígeno-anticorpo das biomoléculas (MOREAU, 2011)

Portanto, nosso trabalho pretende dominar uma nova técnica de sensoriamento através da deflexão de microalavancas e aplicá-las na detecção da interação antígeno-anticorpo do vírus CTV, a partir dos métodos de imobilização dos anticorpos referentes à fitopatologia na microalavanca. Este sensoriamento terá alta sensibilidade e grande importância no âmbito científico para o diagnóstico de plantas infectadas.

2. Materiais e Métodos

Para que a detecção da interação antígeno-anticorpo ocorra e seja detectada a partir da deflexão da microalavanca é necessário prepará-la a partir de dois processos: funcionalização e imobilização. A funcionalização consiste em ligar quimicamente à superfície do *cantilever* uma camada de moléculas, cujos grupos funcionais reajam com o material biológico, de forma a imobilizá-lo na superfície. O 3-AminoPropilTrietoxi-Silano (APTES) foi utilizado nesse processo a partir de sua evaporação em um dissecador de vidro sob um fluxo constante de N₂ seco (~1L/min), realizando ligação covalente cruzada (*silanização*) com a superfície do metal da microalavanca e o grupamento carboxila da biomolécula (anticorpo), promovendo a imobilização. Desta forma é possível formar um filme uniforme de poucas camadas onde o grupo funcional amina (NH₂) do APTES fica exposto ocorrência da ligação peptídica com a carboxila (COOH) livre do anticorpo. A imobilização consiste em imergir a alavanca já funcionalizada em uma solução tampão, que contém material biológico e mantém seu pH. A solução tampão utilizada será PBS (*Phosphate Buffered Saline*) e o material biológico será o anticorpo AB-37, uma imunoglobulina simples.

Dessa forma têm-se a superfície da microalavanca funcionalizada e imobilizada, porém, para evitar interações não específicas e interferências casuais, utilizamos a Caseína para bloquear a superfície onde não se fixou os anticorpos. A mostra o processo de funcionalização da superfície de Au, já com os anticorpos imobilizados e bloqueados com caseína. Antígenos livres são adicionados na solução, já simulando o funcionamento do biossensor.

As medidas do biossensor serão feitas em célula líquida, pois desta forma é possível preservar o material biológico em solução fisiológica, além de permitir injetar soluções durante o processo de medida, ou seja, em tempo real. A partir desta técnica será possível estudar a especificidade do biossensor em relação à concentração de antígeno. Com efeito, também serão efetuados ensaios de contraprova no experimento, onde serão adicionados na célula líquida proteínas (biotina) que não possuem interação específica com o anticorpo preso à microalavanca. Desse modo, espera-se obter uma menor deflexão da alavanca confirmando a ineficiência dessas interações não específicas.

3. Resultados e Discussão

3.1. Análise da funcionalização e imobilização da microalavanca

A partir da Figura 1, é possível observar a diferença referente à rugosidade da superfície do chip, em que estão inseridas as microalavancas, nos diferentes estágios de funcionalização e imobilização do mesmo. Além disso, pode-se entender como se dá a funcionalização e imobilização a partir do estudo da rugosidade apresentado na imagem, dispondo de diferentes planos de altura expostos da faixa de escala de cores correspondente a cada imagem de dimensão 4x4 µm.

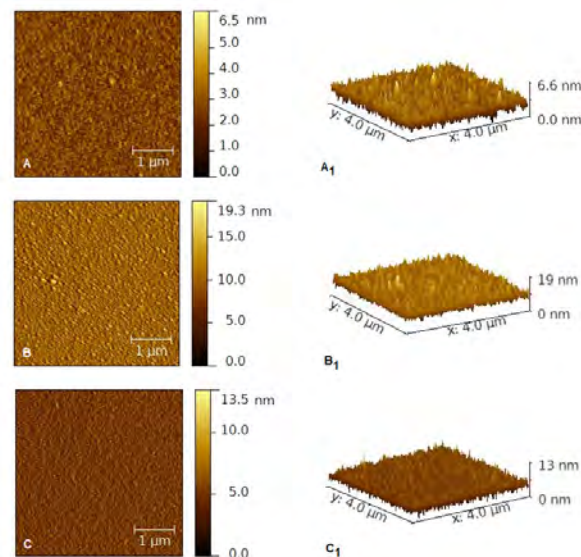


Figura 1. Imagens de AFM da superfície do chip nos diferentes estágios de funcionalização e imobilização. (A) e (A₁) Superfície do chip limpa, (B) e (B₁) Superfície do chip funcionalizada com APTES, (C) e (C₁) Superfície do chip imobilizada com anticorpo AB-37 e caseína.

Ao analisarmos a superfície limpa do chip temos que sua rugosidade tem origem no processo de fabricação do chip. A partir deposição de APTES houve um aumento na rugosidade em função de se tratar de moléculas de pequeno porte que, provavelmente se depositaram nos picos da rugosidade de origem do chip. De acordo com o processo de imobilização, houve uma diminuição da rugosidade a partir da deposição dos anticorpos AB-37 de maior porte, além das moléculas de caseína, que, provavelmente se depositaram também nos vales que compunham a rugosidade do chip, o que denota uma diminuição da rugosidade da superfície.

3.2. Caracterização do sensor a partir da imobilização do anticorpo AB-37

Ao analisarmos o movimento da microalavanca, é possível obter a deflexão da mesma a partir de duas maneiras: a primeira oriunda da perturbação do sistema e a segunda devido à interação antígeno-anticorpo que ocorre sobre a microalavanca. Contudo, espera-se que a deflexão promovida por perturbações no sistema seja inferior a envergadura da mesma provocada segundo a interação antígeno-anticorpo. Dessa forma, o sistema foi testado em três etapas (controle, antígeno-anticorpo, e anticorpo-biotina) devido a injeção de 2 substâncias: solução antígeno CB-22, solução proteína biotina, das quais foram obtidos os sinais de deflexão da microalavanca pelo software *NanoScope 7.30*®.

O gráfico apresentado na Figura 2 mostra a variação da tensão em função do tempo, onde esta tensão neste caso representa a deflexão de nossa alavanca imobilizada com anticorpo AB-37. Pode-se notar que na curva existem basicamente três platôs, que mudaram as suas alturas originais no decorrer da medida, conforme o sistema foi influenciado por um fator externo referente à injeção da solução de antígeno CB-22 à concentração de 20 μg/mL.

Ao ser adicionado a primeira dose da solução de antígeno na célula líquida, houve uma variação positiva da tensão de aproximadamente 8 mV, denotando a deflexão da microalavanca. Uma segunda dose foi inserida no sistema, nas mesmas condições que a primeira, onde verificamos um segundo salto positivo de aproximadamente 2 mV, cerca de quatro vezes menor do que a primeira variação. Levando em consideração que as duas doses da solução de antígeno tinham a mesma concentração e volume, pode-se interpretar que a primeira dose inibiu grande parte dos sítios ativos dos anticorpos localizados sobre a microalavanca, inibindo praticamente 80% dos mesmos imobilizados em sua superfície. Dessa forma, a influência da segunda dose foi apenas para preencher os anticorpos ainda disponíveis, denotando tempo de resposta do nosso sistema, caracterizado como sendo de 20 min.

No que se referem aos dados experimentais, estes possuíam em erro sistemático, que fazia as medidas de tensão variassem linearmente ao longo das medidas. Devido a isto, estes dados foram corrigidos através da subtração desta variação linear, sendo apresentada no gráfico somente a variação relativa dos pontos. Esta correção não interfere em nossas análises, pois para todo o trabalho foi adotado o mesmo padrão de ajuste e correção.

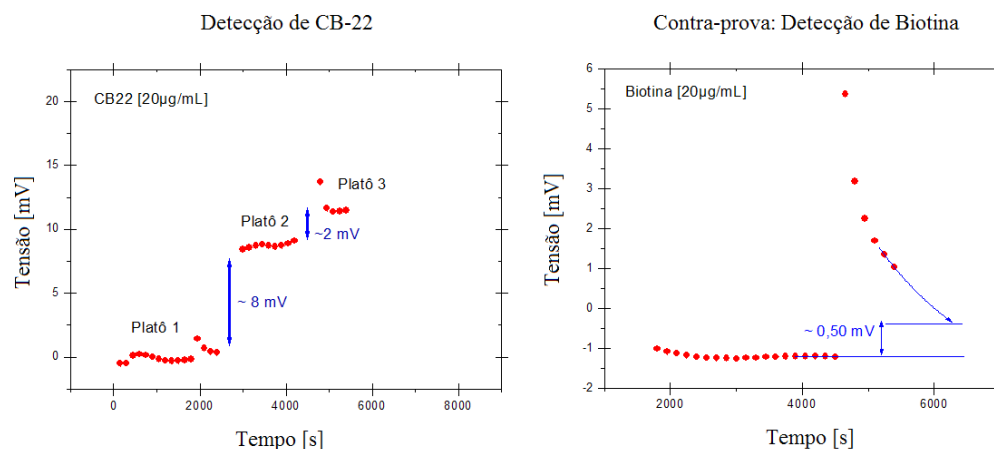


Figura 2. Análise gráfica da medida do nanobiossensor construído a partir de uma microalavanca imobilizada com o anticorpo AB-37 e da injeção da solução de antígeno CB-22 e de Biotina.

A partir do gráfico contra-prova apresentado na Figura 2, temos como se deu o comportamento da microalavanca imobilizada com o anticorpo AB-37 quando a mesma foi influenciada pela injeção de biotina a 20 µg/mL, uma proteína não correspondente ao epítipo específico do anticorpo AB-37. Dessa forma, era esperado que a deflexão da microalavanca, se detectada, fosse inferior a 8 mV, deflexão detectada pela interação de AB-37 com seu antígeno correspondente, o CB-22. Portanto, o que se pode compreender a partir do gráfico acima é que microalavanca obteve um comportamento linear antes da injeção de biotina e, logo após a injeção da solução de biotina, esta tendeu a retornar ao índice de tensão inicial entre 1 e -1 mV, aproximadamente. Além disso, a deflexão detectada se mostrou inferior a 8 mV, na ordem de dezesseis vezes menor, com o valor de 0,50 mV, valor aproximado ao que foi detectado com a funcionalização de APTES, bem como com a microalavanca isenta de funcionalização. Dessa forma, nosso nanobiossensor se mostrou efetivo de acordo com as metodologias realizadas de forma padronizada, detectando a presença do antígeno além dos processos de funcionalização e do contato do anticorpo AB-37 com outras proteínas, como a biotina.

4. Conclusões

A partir de toda metodologia empregada e dos resultados obtidos, segundo o emprego da microscopia de força atômica, detectamos a interação específica antígeno-anticorpo referente ao CTV a partir do sinal defletor da microalavanca de AFM. Além disso, adquirimos a caracterização das metodologias de funcionalização e imobilização. Portanto, pode-se afirmar que obtivemos êxito na obtenção de nosso objetivo.

Agradecimentos

Agradeço o apoio de todos do Grupo de Pesquisa GNN, meu orientador Fábio L. Leite, meu coorientador Alberto L. D. Moreau, a instituição UFSCar, ao órgão financiador da pesquisa CNPq.

Referências Bibliográficas

- ALMEIDA, C. M. da S. Análise de XPS e AFM da superfície de blendas de PVC/PHB. Dissertação (Mestrado em Física). Pontifícia Universidade Católica (PUC), Rio de Janeiro, 2005.
- FILHO, P. E. M. et al. Reação de porta-enxertos híbridos ao Citrus tristeza virus. Fitopatologia brasileira. Brasília, v. 27, n. 3, Junho 2002.
- MARQUES, N. T. Variabilidade genômica de Citrus tristeza virus e transformação genética de *Citrus aurantium* L. com vista à obtenção de resistência. Dissertação (Doutorado em Biotecnologia) - Universidade do Algarve, Faculdade de Engenharia de Recursos Naturais, Portugal, 2003.
- MOREAU, A. L. D. Microscopia de força atômica em materiais biológicos: biossensores e nanoferramentas. Dissertação (Doutorado em Ciências). Instituto de Física "Gleb Wataghin", Universidade Estadual de Campinas, São Paulo. 2011.
- RODRIGUES, A. S. et al. Comportamento de espécies de citros para o Citrus Tristeza vírus (CTV) em diferentes ecossistemas. JORNADA CIENTÍFICA EMBRAPA MANDIOCA E FRUTICULTURA, 5º Repositório ALICE (Acesso Livre à Informação Científica da Embrapa). Cruz das Almas: Embrapa Mandioca e Fruticultura Tropical, 2011.



PROPRIEDADES MORFOLÓGICAS E ÓPTICAS DE NANOFIBRAS FLUORESCENTES DE PMMA/MEH-PPV

L.A. Mercante¹, A.P. Roque¹, V. P. Scagion^{1,2}, J.E. Oliveira³, L.H.C. Mattoso¹, L. de Boni⁴,
C.R. Mendonça⁴, D.S. Correa¹

- (1) Embrapa Instrumentação Agropecuária, Rua XV de Novembro, 1452, 13560-970, São Carlos, SP, lamercante@gmail.com, alineperoque@gmail.com, luiz.mattoso@embrapa.br, daniel.correa@embrapa.br
(2) Universidade Federal de São Carlos, UFSCar, Rodovia Washington Luis, Km 235 – SP 310, 13565-905, São Carlos, SP, vanessa.scagion@gmail.com
(3) Departamento de Engenharia de Materiais, DEMAT/UFPA, 58051-900, João Pessoa, PB, juliano.materiais@gmail.com
(4) Instituto de Física de São Carlos, IQSC/USP, 13560-970, São Carlos, SP, deboni@ifsc.usp.br, crmendon@ifsc.usp.br

Resumo: A eletrofiação é uma técnica que vem sendo muito utilizada para a fabricação de micro- e nanofibras, devido à sua versatilidade e potencial para aplicações em diversas áreas. Através da incorporação de compostos orgânicos e inorgânicos às nanofibras eletrofiadas, novas funcionalidades podem ser obtidas para diversas aplicações tecnológicas. Neste trabalho apresentamos o estudo sobre as propriedades morfológicas e ópticas de nanofibras eletrofiadas baseadas no polímero conjugado poli[2-metoxi-5-(2-etilhexiloxi)-1,4-fenilenovinileno] (MEH-PPV) e no poli(metilmetakrilato) (PMMA). Inicialmente, investigou-se a influência do solvente, surfactante e a concentração de polímero na eletrofiação do PMMA. Após determinar as melhores condições de fiação, 0,1% de MEH-PPV foi adicionado visando a obtenção de nanofibras fluorescentes. As caracterizações ópticas mostraram que o MEH-PPV foi incorporado com sucesso à nanofibras de PMMA, sem separação de fase, sendo que as propriedades fluorescentes foram preservadas. Os resultados obtidos demonstram a capacidade do método de eletrofiação para obter nanofibras fluorescentes com potencial para aplicação em dispositivos ópticos e sensores químicos.

Palavras-chave: eletrofiação, nanofibras, PMMA, MEH-PPV.

MORPHOLOGY AND OPTICAL PROPERTIES OF FLUORESCENT PMMA/MEH-PPV ELECTROSPUN NANOFIBERS

Abstract: Electrospinning is an interesting process for producing various functional non-woven fibers with average diameters in the range of micro- to nanometers. The driving force for the interest in this technique is the possibility to produce inorganic and polymeric fibers with several potential applications. By doping electrospun nanofibers with inorganic and organic compounds, new functionalities can be provided for technological applications. Herein, we report a study on the morphology and optical properties of nanofibers based on the conjugated polymer poly[2-methoxy-5-(2-ethylhexyloxy)-1,4-phenylenevinylene] (MEH-PPV) and poly(methylmethacrylate) (PMMA). Initially, we investigated the influence of the solvent, surfactant, and the polymer concentration on electrospinning of PMMA. After determining the best conditions, 0.1% MEH-PPV was added to obtain fluorescent nanofibers. The optical characterizations display the successful impregnation of MEH-PPV into the PMMA fibers without phase separation and the preservation of fluorescent property after fiber electrospinning. The obtained results show the ability of the electrospinning approach to obtain fluorescent PMMA/MEH-PPV nanofibers with potential for optical devices applications and chemical sensors.

Keywords: electrospinning, nanofibers, PMMA, MEH-PPV.

1. Introdução

Dentre as metodologias para a produção de nanomateriais, a técnica de eletrofiação se destaca devido à possibilidade de obtenção de fibras com diferentes funcionalidades e com diâmetros e formas ajustáveis (AGARWALA et al., 2013). As fibras produzidas por essa técnica são da ordem de micrômetros a nanômetros e podem apresentar características importantes para aplicações biomédicas e tecnológicas, como microfiltração, dispositivos óticos e sensores (LLORENS et al. 2013 e BHARDWAJ et al., 2010). Neste método também é possível incorporar outros materiais às fibras eletrofiadas, tais como polímeros conjugados, a fim de se obter fibras que possam ser aplicados em dispositivos e sensores químicos e ópticos. Um dos polímeros conjugados com propriedades

fluorescentes que tem sido muito estudado é o MEH-PPV (poli[2-metoxi-5-(2-etilhexiloxi)-1,4-fenilenovinileno]) e vários esforços recentes têm sido feitos para fabricar nanofibras poliméricas dopadas com MEH-PPV. No entanto, apesar dos resultados descritos na literatura, é de extremo interesse determinar as condições otimizadas para eletrofiação de nanofibras contendo baixas concentrações de MEH-PPV com boa morfologia e intensas propriedades fotoluminescentes. Sendo assim, foi realizado o estudo sistemático da obtenção de nanofibras de PMMA (poli(metilmetacrilato)) e de PMMA dopadas com MEH-PPV.

2. Materiais e Métodos

Poli(metilmetacrilato) (PMMA, $M_w = 350.000 \text{ g.mol}^{-1}$), poli[2-metoxi-5-(2-etilhexiloxi)-1,4-fenilenovinileno] (MEH-PPV, $M_w = 540.000 - 70.000$) e brometo de dodeciltrimetilamônio (CTAB) foram adquiridos da Sigma-Aldrich. Os solventes clorofórmio e 1,2-dicloroetano foram adquiridos da Synth (São Paulo, Brasil). Inicialmente foram preparadas soluções contendo 5, 7 e 20% (m/v) de PMMA em clorofórmio e 1,2-dicloroetano. Após a determinação das melhores condições para eletrofiação do PMMA, 0,1% de MEH-PPV foi adicionado à solução contendo 5% de PMMA e 10% do tensoativo catiônico, CTAB. Todas as soluções foram deixadas sob agitação à temperatura ambiente por, aproximadamente, 4 horas. Os parâmetros utilizados para eletrofiação foram: tensão aplicada de 20 kV, distância entre a agulha e o coletor de 6 cm, vazão de $0,01 \text{ mL.h}^{-1}$ e diâmetro da agulha de 12 mm. As nanofibras obtidas foram caracterizadas pelas técnicas de microscopia eletrônica de varredura (MEV, JEOL 6510), espectroscopia na região do infravermelho (FTIR, Vertex 70), microscopia confocal (Carl Zeiss-L-SM510) e espectroscopia de fotoluminescência (Hitachi F-7000).

3. Resultados e Discussão

Fibras eletrofiadas de PMMA com diâmetros médios variando de 110 nm a $2,25 \mu\text{m}$ foram preparados com sucesso a partir de soluções de clorofórmio e 1,2-dicloroetano. Independentemente do solvente utilizado, foi observado um aumento do diâmetro médio da fibra com o aumento na concentração de polímero. Ao otimizar as condições de processo (concentração de PMMA e solvente), nanofibras livres de defeitos e com diâmetro de aproximadamente 170 nm foram obtidas utilizando-se 5% (m/v) de PMMA, 10% de CTAB e clorofórmio como solvente (Figura 1). Observou-se que a adição do surfactante CTAB melhorou drasticamente a eletrofiação da solução, mesmo para soluções de baixa concentração, levando a obtenção de nanofibras com boa morfologia, pequenos diâmetros e tamanho controlado.

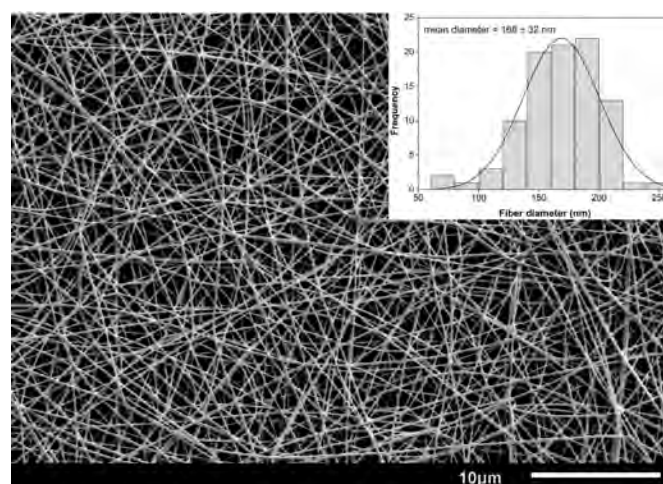


Figure 1. Imagem de MEV das nanofibras de PMMA. Detalhe: histograma de distribuição de tamanho das nanofibras ($169 \pm 74 \text{ nm}$).

Após determinar as condições otimizadas para obtenção das nanofibras de PMMA, 0,1% (w/w) de MEH-PPV foi adicionados à solução principal, a fim de obter nanofibras luminescentes. A caracterização por MEV revelou que nenhuma alteração significativa foi observada no diâmetro das fibras, exceto uma diminuição na distribuição de tamanho (em relação ao diâmetro) das nanofibras após a adição de MEH-PPV ($168 \pm 32 \text{ nm}$).

Para confirmar a incorporação do MEH-PPV nas nanofibras de PMMA, os materiais obtidos foram caracterizados pela técnica de espectroscopia no infravermelho (FTIR) (Figura 2). No espectro de FTIR das nanofibras de PMMA (Figura 2(a)) podem-se observar bandas em 1722 cm^{-1} (C=O), 1448 cm^{-1} (CH_2), 1272 e 1244 cm^{-1} (C-C-O) e em 1194 e 1148 cm^{-1} (C-O-C). Para as nanofibras de PMMA modificadas com MEH-PPV (Figura 2(b)) é possível observar, além das bandas relacionadas ao PMMA puro, bandas características do MEH-PPV em 1650 cm^{-1} correspondente a vibração da ligação C=C e em 1064 cm^{-1} associada à vibração da ligação alquil-oxigênio.

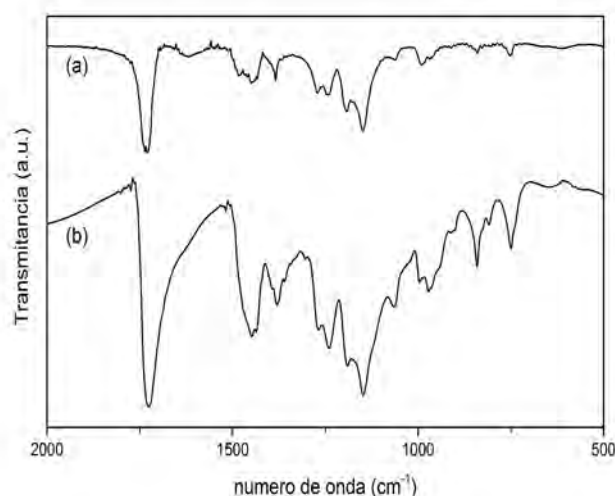


Figure 2. Espectro de FTIR das nanofibras de (a) PMMA e (b) PMMA/MEH-PPV (ROQUE et al. 2014).

As caracterizações ópticas mostraram que o MEH-PPV foi eficazmente impregnado nas fibras de PMMA sem separação de fase, e que a propriedade fluorescente foi preservada após o processo de eletrofiação (Figura 2) (ROQUE et al., 2014).

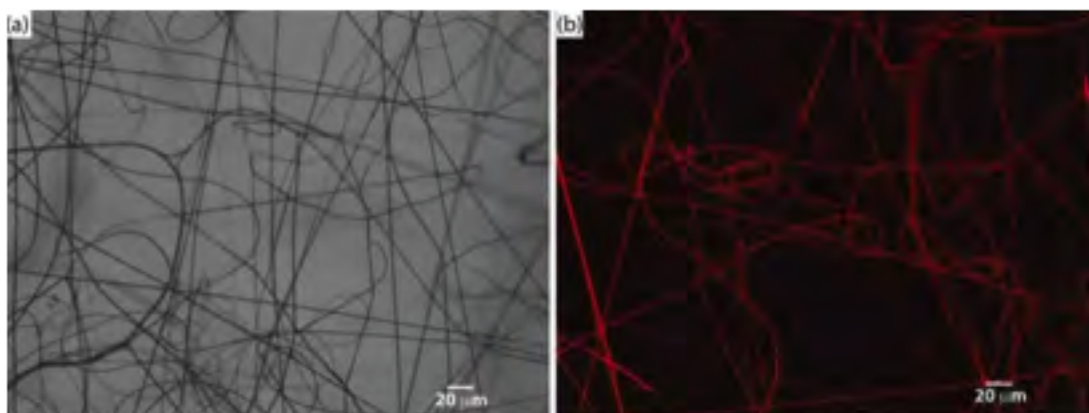


Figure 3. Imagens de microscopia (a) ótica e (b) de fluorescência das nanofibras de PMMA/MEH-PPV (ROQUE et al. 2014).

4. Conclusões

Nanofibras de PMMA e PMMA dopadas com MEH-PPV com diâmetro médio de 170 nm, com morfologia controlada e livre de defeitos foram obtidas utilizando-se a técnica de eletrofiação. A adição do surfactante CTAB à solução polimérica se mostrou como uma estratégia eficiente a qual proporcionou a obtenção de fibras livres de defeitos e com baixos diâmetros devido à diminuição da tensão superficial da solução polimérica. As caracterizações ópticas mostraram que o MEH-PPV foi incorporado com sucesso à nanofibras de PMMA e os resultados obtidos demonstram a capacidade do método de eletrofiação para obter nanofibras fluorescentes com potencial para aplicação em dispositivos ópticos e sensores químicos.

Agradecimentos

Embrapa, FAPESP, CNPq e MCTI.

Referências

- AGARWALA, S.; GREINER, A.; WENDORFF, J. H. Functional materials by electrospinning of polymers. *Progress in Polymer Science*, v. 38, p. 963-991, 2013.
- BHARDWAJ, N.; KUNDU, S. C. Electrospinning: A fascinating fiber fabrication technique. *Biotechnology Advances*, v. 28, p. 325-347, 2010.

406 L.A. Mercante, A.P. Roque, V. P. Scagion, J.E. Oliveira, L.H.C. Mattoso, L. de Boni, C.R. Mendonça, D.S. Correa

LLORENS, E.; ARMELIN, E.; PÉREZ-MADRIGAL, M. M.; DEL VALLE, L. J.; ALEMÁN, C.; PUIGGALÍ, J. Nanomembranes and Nanofibers from Biodegradable Conducting Polymers. *Polymers*, v. 5, p. 1115-1157, 2013.

ROQUE, A. P.; MERCANTE, L. A.; SCAGION, V. P.; OLIVEIRA, J. E.; MATTOSO, L. H. C.; DE BONI, L.; MENDONCA, C. R.; CORREA, D. S. Fluorescent PMMA/MEH-PPV Electrospun Nanofibers: Investigation of Morphology, Solvent, and Surfactant Effect. *Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics*, 2014, DOI: 10.1002/polb.23574.



OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE NANOFIBRAS DE POLIAMIDA COM POLIANILINA

R. da S. André^{1,2}, B. Mascarenhas¹, D.S. Correa², E.C. Paris², L.H.C. Mattoso²

(1) Universidade Federal de São Carlos, UFSCar, Rodovia Washington Luís, km 235, 13565-905, São Carlos, SP, rafaela.s.a@outlook.com, brunomat09@gmail.com

(2) Embrapa Instrumentação, Rua Quinze de Novembro, 1452, 13560-970, São Carlos, SP, daniel.correa@embrapa.br, elaine.paris@embrapa.br, luiz.mattoso@embrapa.br

Resumo: A polianilina (PANI) é um dos polímeros condutores que tem recebido muita atenção nos últimos anos, pois é de fácil obtenção química (comparado a outros polímeros condutores), apresenta boa estabilidade química e relativamente elevada condutividade elétrica. A capacidade de dissolução, mesmo em ácidos concentrados, torna possível processar PANI em filmes compósitos com outros polímeros que podem ser obtidos pelo método de eletrofiação. De modo geral, o processo de eletrofiação pode ser definido como um fenômeno eletro-hidro-dinâmico, apto a produzir fibras de diâmetros da ordem de micrômetros até nanômetro. As mantas poliméricas produzidas por eletrofiação têm sido amplamente empregadas como materiais sensores tanto em sistemas gasosos como em sistemas líquidos. Assim, neste trabalho foram produzidas nanofibras de polianilina/poliamida6 (PANI/PA6) em diferentes porcentagens e também nanofibras de poliamida 6 puro para comparação. As nanofibras foram caracterizadas por espectroscopia na região do infravermelho (IR) e microscopia eletrônica de varredura. Em etapas futuras as nanofibras serão testadas quanto à sua sensibilidade na presença de diferentes gases.

Palavras-chave: nanofibras, polianilina, poliamida 6, eletrofiação.

PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF POLYANILINE AND POLYAMIDE

Abstract: Polyaniline (PANI) is a conductive polymer that has received a great attention in recent years because of its easy chemical route (compared to other conducting polymers), good chemical stability and relatively high electrical conductivity. The capacity of dissolution, even in concentrated acids makes it possible to process PANI composites with other polymers that can be obtained by electrospinning technique. In general, the electrospinning process can be defined as an electro-hydro-dynamic phenomenon, capable of producing fibers of diameters on micro- to nanoscale. The polymeric mats produced by electrospinning have been widely employed as sensor materials both in gaseous systems and net systems. In this work nanofibers of polyaniline/polyamide 6 (PANI/PA6) in different percentages and also nanofibers of pure polyamide 6 were produced for comparison. The nanofibers were characterized by infrared spectroscopy (IR) and scanning electron microscopy. In future steps the nanofibers will be tested for their sensitivity in the presence of different gases.

Keywords: nanofibers, polyaniline, polyamide 6, electrospinning.

1. Introdução

A polianilina (PANI) é um dos polímeros condutores que tem recebido muita atenção nos últimos anos, pois é de fácil obtenção quando comparado com outros polímeros condutores, apresenta boa estabilidade química e relativamente elevada condutividade elétrica. Os polímeros condutores são extensivamente estudados devido às suas potenciais aplicações em diodos emissores de luz, baterias, inibidores de corrosão, blindagem eletromagnética, sensores de gás, entre outros. PANI é solúvel em diferentes solventes, tais como N-metil-2-pirrolidona (NMP), m-cresol, HCl concentrado e H₂SO₄. A capacidade de dissolução, mesmo em ácidos concentrados, torna possível processar PANI em filmes compósitos com outros polímeros que podem ser obtidos pelo processo de eletrofiação (Valiavalappil et al., 2012). Recentemente, nanofibras do compósito polianilina/poliamida 6 têm sido reportadas (Habib et al. (2012)) na literatura, devido ao potencial de aplicação tecnológica. De modo geral, o processo de eletrofiação pode ser definido como um fenômeno eletro-hidro-dinâmico, apto a produzir fibras de diâmetros da ordem de micrômetros até nanômetros (Reneker, 1996). As nanofibras obtidas apresentam uma alta área superficial, assim como grande flexibilidade e controle de sua morfologia (Reneker et al., 2000), aumentando consideravelmente a área para adsorção dos filmes automontados, o que pode ocasionar um aumento considerável da sensibilidade do sensor. Neste trabalho foram produzidas nanofibras de polianilina/poliamida6 (PANI/PA6) em diferentes porcentagens e também nanofibras de poliamida 6 puro para comparação. A incorporação da PANI no PA6 tem como objetivo a produção de um material condutor em uma plataforma de menor custo para aplicação como sensor de diferentes gases.

2. Materiais e Métodos

Para a produção das nanofibras os polímeros foram dissolvidos em ácido fórmico separadamente. Em seguida, foram misturados nas porcentagens de 0,25%; 0,5%; 0,75% e 1% de PANI em poliamida 6. A poliamida 6 (PA6) foi solubilizada em ácido fórmico para uma concentração de 20% m/v. Em seguida as soluções homogeneizadas foram eletrofiadas com uma tensão de 25 kV, uma vazão de 10 uL/hora e o coletor foi posicionado a uma distância de 10 cm da agulha durante 3 horas. As nanofibras foram caracterizadas por espectroscopia na região do infravermelho (IR) e microscopia eletrônica de varredura.

3. Resultados e Discussão

Como pode ser observado na Figura 1, as imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) confirmam a formação de nanofibras homogêneas para todas as porcentagens de PANI empregadas. É possível observar também que com o aumento da porcentagem de PANI há uma diminuição no diâmetro das fibras bem como um alongamento no comprimento das mesmas. Tal fato já era esperado uma vez a PANI, sendo um polímero condutor, aumenta as interações eletrostáticas durante o processo de eletrofiação resultando em fibras mais longas e mais uniformes.

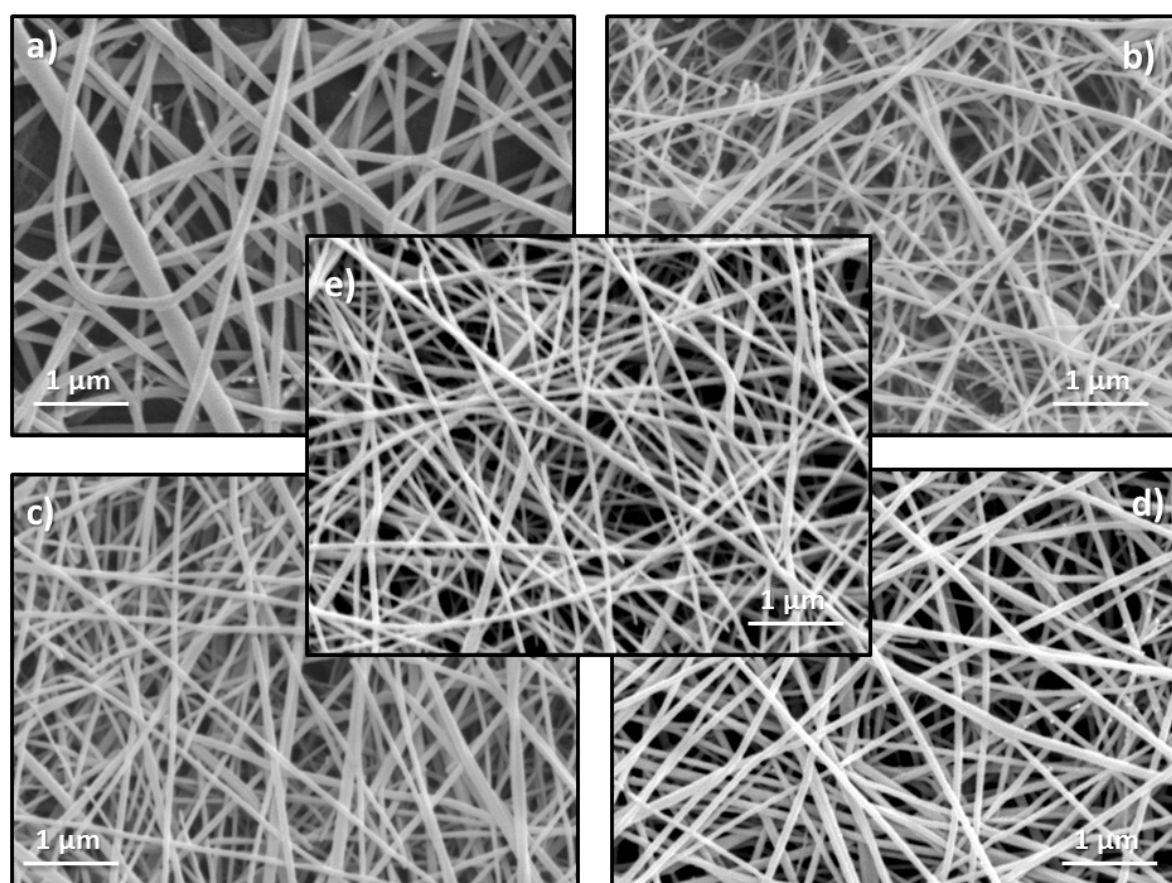


Figura 1. Imagens de microscopia eletrônica de varredura das nanofibras com a) 0%, b) 0,25%, c) 0,5%, d) 0,75% e e) 1% de PANI com relação à massa de poliamida 6.

A análise por espectroscopia na região do infravermelho (FTIR) fornece informações a respeito dos estiramentos dos grupos funcionais encontrados nas cadeias poliméricas. Por volta de 1290 cm^{-1} é observada uma banda que é atribuída aos estiramentos assimétricos do grupo -NH_2 . Os picos observados em aproximadamente 1500 e 1600 cm^{-1} são atribuídos à deformação simétrica das ligações $\text{C}=\text{C}$ das formas quinoides e benzenóides, respectivamente, dos anéis aromáticos presentes na PANI. Assim como, os picos presentes em aproximadamente 700 cm^{-1} são característicos de anéis benzênicos com substituições dentro e fora do plano. Não foi possível associar as diferentes concentrações de PANI à intensidade dos picos, muito provavelmente devido às baixas concentrações empregadas.

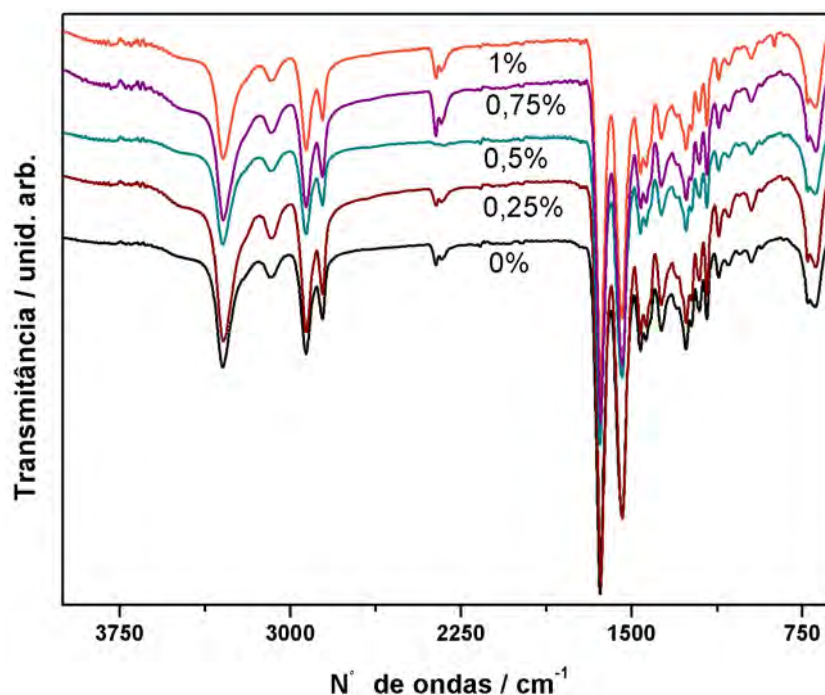


Figura 2. Espectros de transmitância para as amostras com diferentes concentrações de PANI.

4. Conclusões

Nanofibras de PANI/PA6 utilizando-se como solvente o ácido fórmico foram obtidas com sucesso pelo método de eletrospiação, utilizando diferentes concentrações de PANI, no qual observa-se que a concentração de PANI é importante, não só para as propriedades elétricas, como também para as características físicas das nanofibras. Como etapas futuras serão produzidas nanofibras sobre eletrodos interdigitados de platina e de ouro para avaliação das propriedades elétricas destas mantas.

Agradecimentos

Este trabalho recebe o apoio do CNPq, CAPES, MCTI, FAPESP e Embrapa.

Referências

- BAGHERI, H.; AGHAKHANI, A. Polyaniline-nylon-6 electrospun nanofibers for headspace adsorptive microextraction. *Analytica Chimica Acta*, v.713, p. 63-69, 2012.
- RENEKER, D.H. and CHUN, I. Nanometre diameter fibres of polymer, produced by electrospinning. *Nanotechnology*, v. 7, n. 3, p. 216-223, 1996.
- RENEKER, D.H.; YARIN, A. L.; Fong, H. and Koombhongse, S. Bending instability of electrically charged liquid jets of polymer solutions in electrospinning. *Journal of Applied Physics*, v. 87, n.9, p. 4531-4547, 2000.
- VALIAVALAPPIL, S. and HARINIPRIYA, S. Electrically conducting nylon 6,6-polyaniline short composite fibres synthesized by the solvent coagulation method. *Synthetic Metals*, v. 162, p. 2027 - 2032, 2012.





FILMES NANOESTRUTURADOS CONTENDO QUITOSANA PARA APLICAÇÃO COMO PLATAFORMA DE BIOSENSOR ELETROQUÍMICO

A. Pavinatto¹, L.A. Mercante¹, D.S. Correa¹

Embrapa Instrumentação, Rua XV de Novembro, 1452, 13560-970, São Carlos, SP,
adrianapavinatto@yahoo.com.br, lamercante@gmail.com, daniel.correa@embrapa.br

Resumo: Filmes nanoestruturados contendo quitosana têm apresentado bom desempenho como plataforma sensorial devido, principalmente, à facilidade na formação de filmes automontados e a afinidade com biomoléculas, possibilitando sua imobilização. Nesse contexto, o presente trabalho teve como objetivo a fabricação de filmes nanoestruturados através da técnica de automontagem (LbL) formados pelo polieletrólito catiônico quitosana (Qui) e os polieletrólitos aniônicos poli(3,4-etilenodioxitiofeno) - poli(estirenosulfonato) (Pedot:PSS) e Ftalocianina de Cu II tetrasulfonada (Ft), para posterior uso como plataforma de biossensor eletroquímico. A formação dos filmes foi monitorada por espectroscopia na região do UV-Vis e infravermelho, que também foram utilizadas para análise da estrutura química dos mesmos. Os filmes foram caracterizados morfologicamente por microscopias de força atômica (AFM) e eletrônica de varredura (MEV). A energia de superfície e caracterizações eletroquímicas dos filmes foram obtidas por medidas de ângulo de contato e voltametria cíclica, respectivamente. O crescimento dos filmes mostrou-se linear e homogêneo e os espectros de infravermelho confirmaram a presença de ambos os materiais nas arquiteturas Qui/Pedot:PSS e Qui/Ft. Os valores de rugosidade dos filmes formados por Qui/Ft foram maiores do que os formados por Qui/Pedot:PSS, sugerindo que a arquitetura é morfologicamente mais favorável na imobilização de biomoléculas. Os resultados de voltametria cíclica mostram que filmes com 3 e 5 bicamadas formam eletrodos mais estáveis do que os de 7 bicamadas.

Palavras-chave: filmes nanoestruturados, quitosana, Pedot:PSS, ftalocianina de Cu II tetrasulfonada, biossensor.

NANOSTRUCTURED FILMS CONTAINING CHITOSAN FOR APPLICATION IN ELECTROCHEMICAL BIOSENSOR PLATFORM

Abstract: Nanostructured films containing chitosan have shown good performance as sensing platform, mainly due to the facility to form self-assembled films and the affinity with biomolecules, allowing immobilization. In this context, this work aims at fabricating nanostructured films through the layer-by-layer technique (LbL) formed by cationic polyelectrolyte chitosan (Chi) and the anionic poly(3,4-ethylenedioxythiophene):poly (estirenosulfonato) (PEDOT:PSS) and tetrasulfonated Cu II phthalocyanine (Ft), for subsequent use as an electrochemical biosensor platform. The formation of the films was monitored by UV-visible and infrared spectroscopy, which were also used to analysis of the film chemical structures. The films were characterized morphologically by atomic force microscopy (AFM) and scanning electron (SEM). The surface energy and electrochemical characterizations of the films were obtained by contact angle and cyclic voltammetry measurements, respectively. The growth of the films was shown to be linear and homogeneous and the infrared spectra confirmed the presence of both materials in the Chi/ Pedot:PSS and Chi/Ft architectures. The values of films roughness of Chi/Ft were larger than Chi/Pedot:PSS, suggesting that the architecture is morphologically more favorable to biomolecules immobilization. The results of cyclic voltammetry shown that films with 3 and 5 bilayers yield more stable electrodes than those formed with 7 bilayers.

Keywords: nanostructured films, chitosan, Pedot:PSS, tetrasulfonated Cu II phthalocyanine, biosensor.

1. Introdução

A técnica de automontagem (LbL, do inglês Layer-by-Layer) é uma técnica de formação de filmes nanométricos, baseada na interação entre os materiais utilizados. As interações podem ser ligações covalentes, adsorção química, forças de Van de Waals ou, mais recentemente proposta por Decher e seus colaboradores, interações eletrostáticas (DECHER, Gerard et al., 1992). A formação de filmes LbL, tendo como força motriz interações eletrostáticas, baseia-se na interação física de materiais de carga elétrica oposta. Os filmes são formados através da reorganização espontânea dos componentes em substrato sólido, levando à formação das multicamadas nanométricas. As camadas se formam pela imersão sucessiva do substrato em soluções de materiais de cargas opostas, sendo os polieletrólitos catiônicos e aniônicos materiais frequentemente utilizados. O fato da quitosana ser um polieletrólito linear com alta densidade de carga positiva e com capacidade de formar filmes com facilidade, a

torna um material apropriado para confecção de filmes automontados (KIM, Se-Kwon, et al., 2005). A formação de filmes ultrafinos auto organizados é essencial para o desenvolvimento da plataforma sensorial, sendo assim, o objetivo desse trabalho foi desenvolver arquiteturas adequadas para imobilização do sítio sensorial enzimático.

2. Materiais e Métodos

Os filmes nanoestruturados foram formados pela técnica de automontagem (LbL) em substratos de quartzo, silício, vidro e vidro recoberto com óxido de estanho dopado com flúor (FTO). As arquiteturas utilizadas foram Qui/Pedot:PSS e Qui/Ft sendo os filmes formados por 0 a 7 bicamadas dos materiais. Foram utilizadas soluções de Qui, Pedot:PSS e Ft na concentração de 0,5 mg/mL e o tempo imersão do substrato nas soluções foi de 10 minutos para soluções de Qui e 3 minutos para soluções de Pedot:PSS e Ft. Os filmes foram caracterizados por espectroscopia na região do UV-Vis e infravermelho, microscopias de força atômica (AFM), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e medidas de ângulo de contato. Além da caracterização estrutural, medidas de voltametria cíclica foram realizadas com intuito de caracterizar e estudar as propriedades eletroquímicas dos filmes. Para este fim, foi utilizado um potenciostato comercial Autolab modelo PGSTAT 30 acoplado a um microcomputador, utilizando célula eletroquímica com eletrodo de Ag/AgCl como referência e eletrodo de Platina (Pt) como contra eletrodo.

3. Resultados e Discussão

O crescimento dos filmes foi acompanhado por espectroscopia na região do UV-Vis, através de medidas do aumento da absorbância em função do número de bicamadas depositadas. A Figura 1(A) mostra os espectros obtidos para os filmes automontados formados por 0 a 7 bicamadas de Qui/Ft. Através do monitoramento das bandas em 226 nm - atribuída a absorção do átomo de cobre - e em 332 nm, 620 nm e 697 nm - atribuídas a transições eletrônicas $\pi-\pi^*$ de elétrons do interior e exterior do anel - foi possível verificar uma dependência linear da absorção com o número de bicamadas depositadas (Fig 1B), indicando um crescimento uniforme dos filmes poliméricos sobre o substrato. O mesmo comportamento linear de crescimento foi observado para os filmes Qui/Pedot:PSS.

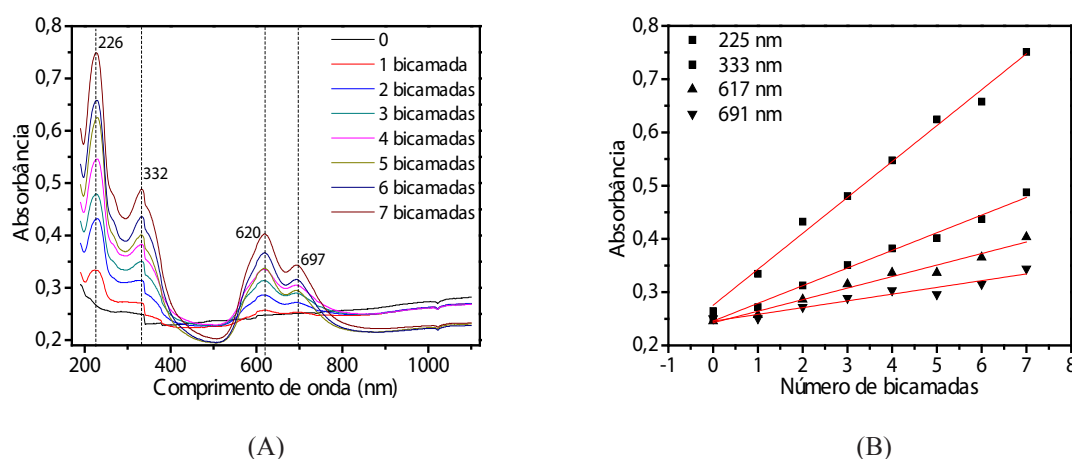


Figura 1. Espectro de absorção na região do UV-Vis para diferentes números de bicamadas dos filmes de Qui/Ft (A) e variação da absorção em função do número de bicamadas, mostrando o comportamento linear ($R^2 = 0,99$) (B).

O espectro de infravermelho para o filme Qui/PEDOT:PSS é mostrado na Figura 2, apresentando as bandas de transmissão características do PEDOT:PSS: em 1515 cm^{-1} (C=C), 1300 cm^{-1} (C-C), 975 cm^{-1} (S-O), e 688 cm^{-1} (C-S) referentes as ligações do anel tiofênico, enquanto que a bandas em 1184 cm^{-1} e 1083 cm^{-1} são referentes ao estiramento da ligação C-O-C no grupo dioxietileno. O espectro também apresenta uma intensa banda em 1585 cm^{-1} referente à deformação angular N-H de amida II da quitosana, comprovando a presença de ambos os materiais no filme. O espectro na região do infravermelho para o filme de Qui/Ft também apresentou as bandas de transmissão característica dos materiais formadores do filme.

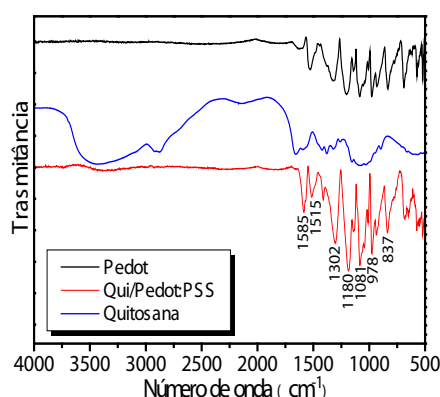


Figura 2. Espectro no infravermelho para o filme de quitosana, Pedot e Qui/Pedot:PSS com 7 bicamadas.

As imagens de AFM dos filmes com 7 bicamadas são mostradas na Figura 3. O valor da rugosidade (Rms) dos filmes cresce conforme o número de bicamadas, sendo que, para as micrografias mostradas os valores são 18,4 nm e 36,1 nm para Qui/Pedot:PSS e Qui/Ft, respectivamente. Um maior valor de rugosidade implica em um aumento na área superficial, facilitando a ancoragem de biomoléculas e aumentando a interação da superfície com a analito, assim, os resultados sugerem que os filmes formados por Qui/Ft são mais favoráveis à imobilização de biomoléculas na formação de biossensor. Por outro lado, cálculos de energia de superfície mostram que as estruturas Qui/Pedot:PSS e Qui/Ft tem energia superficial semelhante, sugerindo ser igualmente favoráveis a adsorção de biomoléculas. As imagens de microscopia eletrônica de varredura desses filmes mostraram a formação de filmes homogêneos (resultados não mostrados).



Figura 3. Micrografias de força atômica para os filmes de Qui/Pedot:PSS (A) e Qui/Ft (B) com 7 bicamadas.

A Figura 4 mostra voltamogramas cíclicos feitos no eletrodo formado pela arquitetura Qui/Ft com 5 e 7 bicamadas. O decaimento da corrente em função do número de ciclos indica instabilidade dos filmes automontados, evidenciando que os componentes não estão fortemente imobilizados na superfície do eletrodo. O filme formado por 5 bicamadas apresenta pequeno decaimento na corrente em função dos ciclos (Fig 4A), principalmente se comparado ao filmes formado por 7 bicamadas (Fig 4B). Assim, os voltamogramas indicam maior estabilidade dos filmes com 5 bicamadas, que se mostram mais fortemente aderidos ao eletrodo e, portanto, mais estáveis. Comportamento semelhante foi observado com os filmes formados por 3 bicamadas.

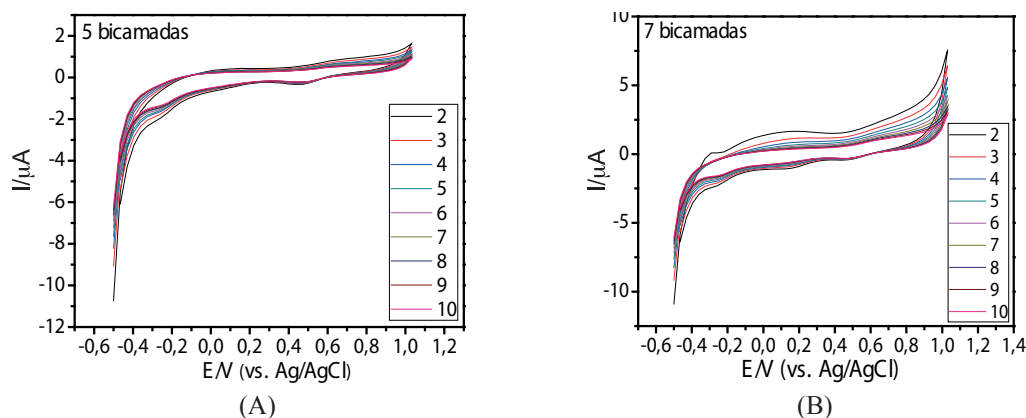


Figura 4. Estabilidade dos eletrodos Qui/Ft com 5 (A) e 7 (B) bicamadas, voltamogramas com 10 ciclos (o primeiro ciclo foi descartado), velocidade de varredura 100 mV/s, eletrólito tampão fosfato pH = 7,0.

4. Conclusões

Neste trabalho foi utilizada a técnica de LbL para crescimento de filmes nanoestruturados contendo quitosana, para posterior uso como plataforma de biossensor eletroquímico. O crescimento dos filmes, monitorado através do aumento na absorbância pelo número de bicamadas, apresentou comportamento linear. O espectro na região do infravermelho confirmou, através das bandas de transmissão características, a presença dos materiais componentes nos filmes. A microscopia de força atômica mostrou que a rugosidade do filme formado por Qui/Ft é maior do que a do filme Qui/Pedot:PSS, sugerindo-se mais favorável na adsorção de biomoléculas. A estabilidade dos filmes no eletrodo foi testada através de voltametria cíclica sendo que filmes formados com 3 e 5 bicamadas se mostraram mais estáveis.

Agradecimentos

Os autores agradecem a EMBRAPA e a FAPESP - processo: 2013/26712-7, pelo apoio financeiro.

Referências

- DECHER, G.; HONG J. D.; SCHMITT, J. Buildup of ultrathin multilayer films by a self-assembly process: III. Consecutively alternating adsorption of anionic and cationic polyelectrolytes on charged surfaces, *Thin Solid Films*, v. 210, n.1, p. 831-835, 1992.
- KIM, S. K.; RAJAPAKSE, N. Enzymatic production and biological activities of chitosan oligosaccharides (COS): A review, *Carbohydrate Polymers*, v. 62, p. 357-368, 2005.



CARACTERIZAÇÃO E CORRELAÇÃO DE PROPRIEDADES MECÂNICAS E CONSTITUINTES QUÍMICOS DE DOZE VARIÉDADES DE ABACAXIS (GÊNERO ANANAS)

R.M.P. Barboza¹, A.R. Sena-Neto², F.V.D. Souza³, L.H.C. Mattoso², J.M. Marconcini²

(1) Departamento de Química, DQ/UFSCar, Rodovia Washington Luís, km 235, SP-310, São Carlos, SP, 13565-905, raiza_mprado@hotmail.com

(2) Embrapa Instrumentação, Rua Quinze de Novembro, 1452, 13560-970, São Carlos, SP, alfredosena@yahoo.com.br, luiz.mattoso@embrapa.br, jose.marconcini@embrapa.br

(3) Embrapa Mandioca e Fruticultura, Rua Embrapa, s/n, Cruz das Almas, BA, 44380-000, fernanda.souza@embrapa.br

Resumo: Fibras de folhas de abacaxis de doze variedades diferentes foram ensaiadas sob tração e caracterizadas com relação à sua composição química: teores de extrativos, lignina, holocelulose, celulose e hemicelulose. As frações de extrativos variaram para as amostras estudadas entre 4 e 9%, a lignina total variou de 23 a 52%, celulose de 66 a 76%, hemicelulose de 7 a 16%, e holocelulose de 77 a 88%. As frações de celulose foram superiores em relação a outras espécies de fibras, indicando possibilidade de obtenção de nanofibras. As fibras estudadas obtiveram valores de módulo elástico variando entre 37 a 86GPa e a resistência à tração entre 629 a 1309MPa; caracterizando todas as variedades de fibras estudadas aptas para utilização como reforço mecânico em compósitos poliméricos. Observou-se correlação diretamente proporcional entre o módulo elástico e o teor de celulose. A projeção do valor de módulo elástico para uma fibra com teor de 100% de celulose ficou igual ao citado na literatura (nanocristal de celulose), habilitando as fibras de abacaxis para produção de nanofibras para utilização em nanocompósitos.

Palavras-chave: caracterização química; fibras vegetais; nanofibras; abacaxis; reforço em compósitos.

CONTENTS OF LIGNIN, CELLULOSE AND HEMICELLULOSE OF PINEAPPLE LEAF FIBERS OF TWELVE VARIETIES (ANANAS GENUS)

Abstract: Leaves fibers of twelve different varieties of pineapples were tested under tensile test and characterized with respect to their chemical composition: levels of extractives, lignin, holocellulose, cellulose and hemicellulose. The content of extractives ranged of 4 and 9%, the lignin ranged between 23 to 52%, cellulose of 66 to 76%, hemicelluloses of 7 to 16%, and holocellulose of 77 to 88%. Content of cellulose were higher than the other species of fibers, indicating the possibility of obtaining nanofibers. The fibers studied had elastic modulus values from 37 to 86GPa and the tensile strength between 629 to 1309MPa; characterized all varieties of fibers studied mechanical suitable for use as reinforcement in polymer composites. There was directly proportional correlation between the elastic modulus and the cellulose content. The value projection of elastic modulus for a fiber with 100% cellulose was equal to the mentioned in articles (cellulose nanocrystal), enabling the pineapple leaves fibers to produce nanofibers for use in nanocomposites.

Keywords: chemical characterization; vegetable fibers; nanofibers; pineapples; composites reinforcements.

1. Introdução

Conforme trabalho de Sena et al. (2013), entre as variedades de abacaxis existem diferenças nas propriedades térmicas e mecânicas, dando opções na escolha de determinada fibra para ser utilizada como reforço em compósitos, conforme a utilização e o processamento. As fibras vegetais são constituídas, principalmente, por lignina, celulose e hemicelulose, além de ácidos graxos, açúcares livres, amido, pectina, inorgânicos, entre outros (ROWELL et al. 2000). As propriedades das fibras vegetais podem ser correlacionadas com alguns parâmetros estruturais e conforme alguns autores, o teor de celulose influencia nas propriedades mecânicas da fibra (MCLAUGHLIN E TAIT, 1980; MUKHERJEE e SATYANARAYANA, 1986; ROWELL et al. 1997).

Este estudo mediu propriedades mecânicas de tração, de fibras de folhas de 12 cultivares silvestres e híbridos de abacaxis, com objetivo de identificar fibras para serem utilizadas como reforço mecânico em compósitos poliméricos biodegradáveis. Caracterizaram-se também os teores de extrativos, lignina, holocelulose, celulose (celulose na forma nativa) e hemicelulose. Esses resultados serviram de base para seleção direta e ou para programa de melhoramento genético com intuito da utilização da fibra da folha de abacaxi como reforço mecânico em compósitos poliméricos.

2. Materiais e Métodos

Doze acessos de fibras de folhas de abacaxis, identificados na Tabela 1 tiveram as folhas cortadas, e as fibras foram separadas mecanicamente das folhas por máquina desfibradora, com posterior secagem em estufa com circulação de ar, por 48 horas a 40°C. Além dos doze acessos, fibras das folhas do curauá foram utilizadas como referência.

Os doze acessos tiveram suas fibras caracterizadas quanto aos seus constituintes lignocelulósicos. Os extrativos foram retirados e medidas as massas após três etapas: refluxo em Soxhlet por 06 horas, em acetona; autoclave com água a 121°C e 1,1kgf/cm² por meia hora; e por fim, 06 horas de refluxo em Soxhlet com mistura 1:1 hexano-etanol (v/v). A lignina insolúvel foi isolada das fibras sob hidrólise ácida com solução 72% de H₂SO₄ (v/v), conforme norma TAPPI T13m-54. E a concentração da lignina solubilizada foi calculada com os valores da absorvância conforme equação $C(g/l) = (4,53 \cdot A_{215} - A_{280}) / 300$. O teor de holocelulose (carboidratos totais presentes: celulose e hemicelulose) foi obtido conforme norma TAPPI T19m-54, utilizando ácido acético glacial e clorito de sódio (P.A. 80%v/v). Para o teor da celulose foram seguidos procedimentos da norma TAPPI T19m-54. O teor de hemicelulose é obtido pela diferença entre o teor de holocelulose e celulose.

As fibras foram ensaiadas sob tração conforme norma ASTM D3379-75. Foi utilizada máquina de ensaios universais, EMIC DL3000, com velocidade de ensaio de 5mm*min⁻¹.

3. Resultados e Discussão

As variações dos valores médios para cada cultivar, de extrativos, lignina, celulose, hemicelulose e holocelulose obtidos, com os respectivos pequenos desvios padrões, caracterizam os doze acessos como distintos entre eles, pela composição química (Tabela 1). Os percentuais de extrativos variaram para os doze acessos entre 4 e 9%, superiores aos valores informados de 2,5 a 4% (SATYANARAYANA et al. 2007), para curauá e abacaxi comercial, respectivamente, confirmando que o método adotado para extração foi eficiente. A lignina solúvel variou de 0,5 a 1,6% e a lignina total variou de 23 a 52%. Os doze acessos estudados apresentaram valores superiores de lignina aos citados na literatura para gênero ananás: 7,5 a 12% (SATYANARAYANA et al. 2007). Conforme mostrado na Tabela 1, os valores de celulose variaram de 66 a 76%, valores superiores comparados com fibras de outras espécies: bagaço de cana apresenta de 32 a 55,2%, bambu: de 33 a 45%, juta de 59 a 71%, sisal: de 60 a 75% e coco: de 43 a 53% (SATYANARAYANA et al. 2007). Os altos valores de celulose indicam que as fibras extraídas das folhas de abacaxis diversos podem servir de fonte para extração de nanofibras. Os teores de hemicelulose variaram de 7 a 16%, e a holocelulose de 77 a 88%, valores iguais ou sutilmente inferiores aos apresentados por outros autores para outras variedades de Ananas (SATYANARAYANA et al. 2007, CORREA 2010).

Tabela 1. Identificação das fibras de folhas de abacaxis, teores constituintes lignocelulósicos, resultados de módulo elástico (E) e resistência à tração (σ_s).

Fibra	Ext. ^a	Lignina			Holocelulose			E (GPa)	σ_s (MPa)
		Sol. ^b	Insol. ^c	Tot. ^d (%)	Cel. ^e	Hemi. ^f	Tot. ^d (%)		
Neoglasiovia	8	1,0%	37%	38±1	70%	7%	77±3	37±18	629±312
Erect x Bract PL 02	9	1,6%	31%	33±1	70%	15%	85±6	51±14	1049±382
Erect x Bract PL 01	7	0,9%	23%	24±6	72%	11%	83±3	59±19	1092±414
739 x 17- PL03	8	0,9%	36%	37±1	71%	12%	83±1	59±17	1071±444
750 x 128 - PL01	8	1,0%	22%	23±2	73%	12%	85±5	73±23	1231±508
126 x 804 - PL08	6	0,5%	33%	33±5	76%	12%	88±0	86±17	1221±348
526 x 804 - PL01	6	0,8%	23%	24±3	72%	15%	87±10	75±16	1100±366
526 x 804 PL05	6	1,0%	30%	31±1	72%	15%	87±0	76±21	1309±473
750 x 128 - PL02	7	1,0%	39%	40±4	66%	16%	82±2	66±19	891±387
Prima X Macro (716)	7	0,7%	40%	41±1	68%	14%	82±4	50±15	832±354
PL65	4	0,7%	51%	52±2	70%	16%	86±2	69±15	988±344
BGA 110 (bract)	8	0,9%	33%	33±1	67%	12%	79±10	75±25	828±317

a: Extrativo, b: Solúvel, c: Insolúvel, d: Total, e: Celulose, f: Hemicelulose.

Os ensaios de tração das fibras apresentaram características frágeis. Os módulos elásticos variaram entre 37 e 86GPa e a resistência à tração variou de 629 a 1309MPa. Os valores de módulo elástico e resistência a tração foram superiores em relação a outros acessos de fibras de folhas de abacaxis: com valores respectivamente de 15 a 52GPa e de 212 a 691MPa (SENA NETO et al. 2013). Os valores de módulo elástico e resistência à tração apresentados pelas fibras dos doze acessos estão dentro das faixas de valores apresentados pelo curauá (SATYANARAYANA et al. 2007; TOMCZAK et al. 2007), uma fibra com utilização como reforço mecânico já consolidado (LEÃO et al. 2009). Por outro lado, os valores de módulo e resistência à tração foram superiores em relação a outras fibras como as de abacaxis comerciais (SATYANARAYANA et al. 2007). Os altos valores de módulo elástico e resistência à tração, apresentados pelas fibras ensaiadas indicam que qualquer um dos 12 acessos avaliados pode ser utilizado como reforço mecânico, quando o objetivo é aumentar o módulo elástico ou a resistência à tração de um compósito.

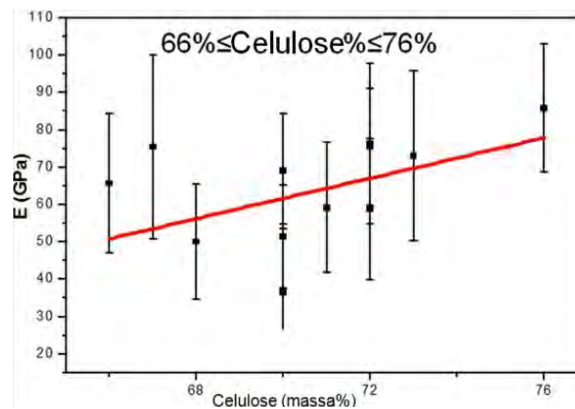


Figura 1. Módulo elástico em função do teor de celulose.

O módulo elástico apresenta tendência de incremento com o aumento do teor de celulose (Figura 1). Este comportamento já foi observado e é justificado por Mukherjee e Satyanarayana (1986); e McLaughlin e Tait (1980), ou seja, o módulo elástico e a resistência à tração possuem uma relação direta com a quantidade de celulose na fibra vegetal. Utilizando-se da equação experimental obtida na correlação do módulo elástico em função do teor de celulose ($E = 2,7 * (\text{Celulose}\%) - 127,2$) para o valor de 100% de celulose, obtém-se um módulo elástico de 142,8 GPa. Este valor é próximo do valor do módulo elástico da celulose isolada, medido via Microscopia de Força Atômica, por Iwamoto et al. (2009): entre 145,2 ($\pm 31,3$) e 150,7 GPa ($\pm 28,8$ GPa), justificando a utilização do teor de celulose para selecionar fibras como reforço mecânico em compósitos poliméricos.

4. Conclusões

Os teores de extrativos variaram de 4 a 9%, a lignina total variou de 23 a 52%, a celulose de 66 a 76%, hemicelulose de 7 a 16% e holocelulose de 77 a 88%. Os altos teores de celulose indicam que as fibras das folhas de abacaxis podem ser utilizadas para produção de nanofibras. Os módulos elásticos variaram entre 37 e 86 GPa e a resistência à tração variou de 629 a 1309 MPa, valores superiores aos de outras fibras vegetais, o que justifica a utilização de fibras de abacaxis como reforço mecânico. Foi observada relação direta entre os módulos elásticos e os teores de celulose das fibras, podendo a celulose vir a ser utilizada como parâmetro para seleção de fibras vegetais. Este estudo prévio indica que as fibras das folhas de abacaxis devem ser utilizadas como fonte de nanofibras para a produção de nanocompósitos.

Agradecimentos

Os autores agradecem a CNPq, CAPES, FINEP, FAPESP, PPGCEM/UFSCar e Embrapa pelo suporte financeiro.

Referências

- CORREA, A.C. 2010. Preparação de nanofibras de celulose a partir de fibras de curauá para o desenvolvimento de nanocompósitos poliméricos com EVA. Tese, Universidade Federal de São Carlos.
- IWAMOTO, S., KAI, W., ISOGAI, A., IWATAWATA, T. 2009. Elastic modulus of single cellulose microfibrils from tunicate measured by atomic force microscopy. *Biomacromolecules*, 10(9), 2571-2576.
- LEÃO, A.L.; MACHADO, I.S.; DE SOUZA, S.F.; SORIANO, L. 2009. Production of curauá (*Ananas erectifolius* L.B. Smith) fibers for industrial applications: characterization and micropropagation. *Acta Horticulturae (ISHS)* 822, 227-238.
- MCLAUGHLIN, E.C.; TAIT, R.A. 1980. Fracture mechanism of plant fibres. *Journal of Materials Science* V 15 N 1.
- MUKHERJEE, P.S.; SATYANARAYANA, K.G. 1986. Structure and properties of some vegetable fibers, Part 2: Pineapple fibre. *J. Mater. Sci.* 21, 51-56.
- ROWELL, R.M.; HAN, J.S.; ROWELL, J.S. 2000. Characterization and factors affecting fiber properties. In FROLLINI, E.; LEÃO A.L.; MATTOSO, L.H.C. (Eds.) *Natural polymers and agrofibers based composites*. São Carlos, Embrapa Instrumentação Agropecuária.
- ROWELL, R.M.; YOUNG, R.A.; ROWELL, J.K. 1997. *Paper and composites from agro-based resources*. Lewis Publishers, New York.
- SATYANARAYANA, K.G.; GUIMARÃES, J.L.; WYPYCH, F. 2007. Studies on lignocellulosic fibers of Brazil. Part I: Source, production, morphology, properties and applications, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, Volume 38, Issue 7, Pages 1694-1709.
- SENA NETO A.R.; ARAUJO M.A.M.; SOUZA, F.V.D.; MATTOSO, L.H.C.; MARCONCINI, J.M. 2013. Characterization and comparative evaluation of thermal, structural, chemical, mechanical and morphological properties of six pineapple leaf fiber varieties for use in composites. *Industrial Crops and Products*, 43, pp529-537.

TOMCZAK, F.; SATYANARAYANA, K.G.; SYDENSTRICKER, T.H.D. 2007. Studies on lignocellulosic fibers of Brazil: Part III – Morphology and properties of Brazilian curaua fibers. *CompositesPart A*, 38, pp.2227–2236.



APLICAÇÃO PÓS-COLHEITA DE NANOEMULSÃO DE CERA VEGETAL

M. Miranda¹, B. Domhof¹, M. D. M. M. Ribeiro², D.S. Corrêa³, M.D. Ferreira³

- (1) Universidade Federal de São Carlos, UFSCar, Rodovia Washington Luís, Km 235, SP 310, São Carlos, SP, 13565-905, marcelamirandabiologia@hotmail.com, domhof.brenda@gmail.com
(2) Universidade de São Paulo, USP, Av. Pádua Dias, 11, 13418-900, Piracicaba, SP, marina.mori.ribeiro@usp.br
(3) Embrapa Instrumentação, Rua XV de Novembro, 1452, 13560-970, São Carlos, SP, daniel.correa@embrapa.br, marcos.david@embrapa.br

Resumo: As perdas pós-colheita variam de 10 a 50%, dependendo do produto, da localidade produtora e da tecnologia utilizada na produção. As tecnologias empregadas na pós-colheita buscam minimizar perdas e manter a qualidade do produto. A utilização de revestimentos comestíveis mostra-se eficaz na manutenção da qualidade de frutos, uma vez que propicia alteração da permeabilidade de vapor de água; diminuição da deposição de microrganismos; aumento da vida útil dos frutos, além de conferir maior brilho e atratividade visual. Desta forma, este trabalho objetivou avaliar a perda de massa em tomates (*Solanum lycopersicum*) cultivar 'Pizzadoro' tratados com nanoemulsão de cera vegetal em diferentes diluições, durante o armazenamento. O valor mínimo de acúmulo de perda de massa encontrado para as amostras foi de 3,4% nos frutos controle (sem revestimento) e o máximo de 2,5% (frutos revestidos com nanoemulsão diluída a 20%). Os frutos revestidos com a nanoemulsão de cera vegetal diluída a 20% apresentaram valores de perda de massa mais baixos durante todo o período de armazenamento. A utilização de nanoemulsão de cera vegetal determina menor perda de massa em tomates 'Pizzadoro', auxiliando na manutenção da qualidade pós-colheita dos frutos.

Palavras-chave: nanotecnologia, revestimento comestível, qualidade pós-colheita, revestimento nanoestruturado, nanopartículas lipídicas.

APPLICATION POST HARVEST OF NANOEMULSION FROM PLANT WAX

Abstract: Post-harvest losses ranges from 10 to 50%, depending on the product, region of origin and the technology used for production. The technology used in post-harvest seeks to minimize losses and keep the produce quality. The use of edible coating is effective on keeping fruit quality, since it provides changes on the permeability of water vapor; decreasing the deposition of micro-organisms; increasing shelf life of fruits, besides giving higher brightness and visual attractiveness. The aim of this study was to evaluate the weight loss in tomatoes (*Solanum lycopersicum*) cv. 'Pizzadoro' treated with nanoemulsion from plant wax origin in different dilutions during storage. The minimum weight loss found for samples was 3.4% in the control fruits (uncoated) and maximum of 2.5% (fruit coated with nanoemulsion diluted to 20%). Coated fruits diluted with nanoemulsion from plant wax at 20% showed the lowest values for weight loss during storage. The use of nanoemulsion plant wax shows a decrease on weight loss in tomatoes 'Pizzadoro', helping to keep postharvest quality of fruits.

Keywords: nanotechnology, edible coating, postharvest quality, nanostructured films, lipid nanoparticles.

1. Introdução

O Brasil é o terceiro maior produtor mundial hortifrutícola, produzindo cerca de 45 milhões de toneladas, ficando atrás somente da China e Índia, com uma produção de 55 e 48,1 milhões de toneladas, respectivamente (FAO, 2010). O tomate é uma das hortaliças mais populares e consumidas no mundo e em 40 anos teve sua produção aumentada cinco vezes (FAO-FAOSTAT, 2012). Após a colheita, o tomate apresenta-se como um fruto altamente perecível, por possuir elevado conteúdo de água, desta forma mais sujeito às variações de temperatura e umidade relativa do ambiente. A perda de água gera consequente perda de massa e altera a aparência do fruto (MARCOS, 2001). As estimativas das perdas pós-colheita em frutas e hortaliças para a América Latina estão por volta de 10%, sendo que esses valores podem aumentar considerando as etapas posteriores de processamento e embalagem (perdas em torno de 20%), distribuição (12%) e consumo em nível doméstico (10%), totalizando uma perda de 52% da colheita até o consumo (FAO, 2011).

Sendo assim essas perdas devem ser eliminadas ou ao menos minimizadas, para aumentar a oferta dos produtos, além de evitar desperdícios de investimentos financeiros e recursos naturais na produção. As tecnologias empregadas na pós-colheita buscam essa minimização das perdas e manutenção da qualidade do produto por

meio da aparência, textura, sabor, valor nutritivo, segurança, reduzindo perdas qualitativas e quantitativas entre a colheita e o consumo.

Dentre essas tecnologias, a utilização de revestimentos comestíveis mostra-se eficaz na manutenção da qualidade de frutos, uma vez que propicia alteração da permeabilidade de vapor de água; diminuição da deposição de microrganismos; aumento da vida útil dos frutos, além de conferir maior brilho e atratividade visual. Sendo uma possibilidade para a redução das perdas pós-colheita e manutenção da qualidade dos produtos (CARVALHO FILHO, 2000). Assim, objetivou-se nesse trabalho avaliar a influência de nanoemulsão de cera vegetal na manutenção da qualidade de tomates (*Solanum lycopersicum*) cultivar ‘Pizzadoro’, durante o armazenamento.

2. Materiais e Métodos

2.1. Síntese da nanoemulsão de cera vegetal

A obtenção da nanoemulsão de cera vegetal foi realizada através da adição da fase oleosa aquecida (emulsificante e cera vegetal), sobre a fase aquosa (água deionizada), lentamente e sob agitação rápida, sob temperatura controlada de ambos os sistemas. Após adição, o sistema foi mantido sob agitação mecânica durante 30 minutos (MEHNERT e MADER, 2001; SOUTO e MÜLLER, 2005; DAS e CHAUDHURY, 2011).

2.2. Caracterização da nanoemulsão de cera vegetal

As medidas de tamanho hidrodinâmico, potencial zeta e índice de polidispersão das amostras foram realizadas diluindo-as na razão de 1:100 em água deionizada e posteriormente avaliadas em analisador de partículas da Malvern Instruments-Zetasizer Nano ZS90 (Nano Series, Malvern Instruments Ltd, France), acoplado a um detector de ângulo fixo de 90° e 25 °C de temperatura. Distribuições de tamanho e de polidispersão foram determinadas e expressas como a média de cinco réplicas (GÖRNER et al, 1999; VENKATRAMAN et al, 2005).

2.3. Análise da qualidade pós-colheita de tomates ‘Pizzadoro’

Tomates (*Solanum lycopersicum*) cultivar ‘Pizzadoro’, destinados ao consumo *in natura*, foram obtidos em cultivos comerciais, na região de São Carlos, SP. Os frutos foram colhidos no estágio de maturação fisiológica “salada” (CEAGESP, 2000), e transportados em caixas plásticas para o Laboratório de Tecnologia Pós-colheita da Embrapa Instrumentação, onde foram selecionados quanto à ausência de danos mecânicos, podridões e lesões por insetos. Os frutos foram lavados em água corrente para eliminação de resíduos provenientes do campo e imersos em solução de cloro 200 mg L⁻¹, durante 3 minutos para desinfecção, e secos em temperatura ambiente.

As amostras foram submetidas aos seguintes tratamentos: (1) frutos controle: sem revestimento; (2) frutos revestidos com nanoemulsão diluída a 5%, (3) frutos revestidos com nanoemulsão diluída a 10%; (4) frutos revestidos com nanoemulsão diluída a 15% e (5) frutos revestidos com nanoemulsão diluída a 20%. Os revestimentos foram depositados nos frutos por imersão nas diferentes diluições de nanoemulsão de cera vegetal, durante 3 minutos, seguido de drenagem por 10 minutos e secos a temperatura ambiente. Os tomates foram mantidos em câmara fria a 23 °C e 80% UR, durante 9 dias de armazenamento. A perda de massa nos frutos foi determinada por meio da diferença entre a massa inicial dos tomates e aquela obtida a cada intervalo de tempo de amostragem, utilizando-se balança analítica.

2.4. Delineamento Experimental

As amostras foram analisadas a cada três dias, totalizando 9 dias de armazenamento. O delineamento experimental foi inteiramente casualizado, com esquema fatorial 5 x 4 (cinco tratamentos x quatro dias de amostragem) e dez repetições, totalizando 50 amostras simples, tendo como unidade experimental cada tomate. As amostras foram analisadas quanto à perda de massa durante o armazenamento. Os resultados de perda de massa foram analisados através da média dos tratamentos, sendo que aplicou-se regressão linear.

3. Resultados e Discussão

O tamanho hidrodinâmico de partícula da nanoemulsão de cera vegetal sintetizada foi de 44 nm, índice de polidispersão igual a 0,38 e potencial zeta -55,18 mV, indicando boa estabilidade da emulsão sintetizada, já que valores (em módulo) acima de 30 mV evidenciam estabilidade em suspensão, já que a carga da superfície impede a agregação de partículas (MOHANRAJ E CHEN, 2006).

Os valores de perda e massa fresca aumentaram durante o período de armazenamento para todos os tratamentos, resultados também encontrados por Chiumarelli e Ferreira (2006) em tomates ‘Débora’ tratados com diferentes revestimentos comestíveis. O valor mínimo de acúmulo de perda de massa encontrado para as amostras foi de 2,5% e o máximo de 3,4% (Figura 1). Observou-se que as amostras revestidas com a nanoemulsão de cera vegetal diluída a 20% apresentaram valores de perda de massa mais baixos durante todo o período de armazenamento.

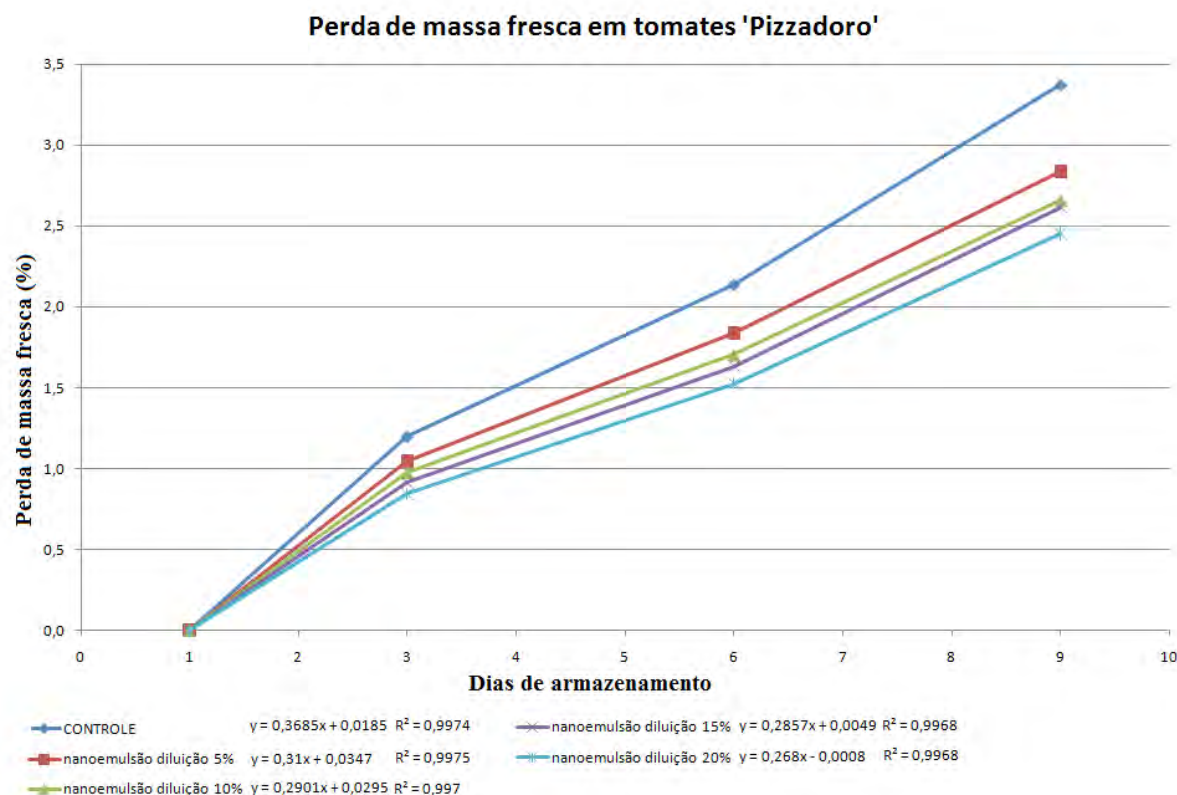


Figura 1. Perda de massa em tomates 'Pizzadoro' revestidos com nanoemulsão diluída em diferentes concentrações.

Os frutos tratados com nanoemulsão vegetal diluída a 20% apresentaram menor porcentagem de perda de massa (26,47% menor que a perda dos frutos não revestidos). Cantwell & Kasmire (2002) confirmam o resultado observado expondo que a aplicação de ceras comestíveis reduz perda de água e melhora a aparência em tomates.

A utilização de cera vegetal também se mostrou barreira eficiente à perda de água em trabalhos com tomate 'Débora' (CHIUMARELLI e FERREIRA, 2006), manga (BALDWIN et al., 1999; HOA et al., 2002) e abacate (FEYGENBERG et al., 2005), minimizando as perdas de massa nestes produtos.

4. Conclusão

A utilização de nanoemulsão de cera vegetal diluída a 20%, proporcionou menor perda de massa em tomates 'Pizzadoro', durante os 9 dias de armazenamento.

Agradecimentos

Agradecemos à Embrapa Instrumentação, Capes, CNPq, Fapesp e as estagiárias Brenda Domholf e Marina De Mori Morselli Ribeiro pelo apoio.

Referencias

- BALDWIN et al. Effect of two edible coatings with different permeability characteristics on mango (*Mangifera indica* L.) ripening during storage. *Postharvest Biology and Technology*, v.17, p.215-226, 1999.
- CARVALHO FILHO, C. D. Avaliação da Vida de Armazenagem e Qualidade de Cerejas (*Prunus avium* L.) cv. Ambrunés, com a Utilização de Coberturas Comestíveis. 2000. 134 f. Tese (Doutorado em Engenharia Agrícola) – FEAGRI, UNICAMP, Campinas.
- CEAGESP. Diga não ao Desperdício. Disponível em: <<http://www.ceagesp.com.br>>. Acesso em: 15 jul. 2002.
- CHIUMARELLI M, FERREIRA MD. 2006. Qualidade pós-colheita de tomates 'Débora' com utilização de diferentes coberturas comestíveis e temperaturas de armazenamento. *Horticultura Brasileira* v.24, p.381-385, 2006.
- DAS, S., Chaudhury, A. Recent advances in lipid nanoparticle formulations with solid matrix for oral drug delivery. *American Association of Pharmaceutical Scientists, AAPS Pharmscitech*, 12, (1), p. 62-76, 2011.
- FAO-FAOSTAT. Data base Production Crops 2010. Disponível em <<http://faostat.fao.org/site/567/default.aspx#ancor>>. Acesso em: set., 2013.
- FAO. Global food losses and food waste. Disponível em <<http://www.fao.org/docrep/014/mb060e/mb060e00.htm>>. Internacional Congresso Save Food. Rome, 2011.

- FAO. The impact of postharvest handling losses. Disponível em <http://www.fao.org/es/esc/common/ecg/227/en/postharvest_web.pdf>. Acesso em: 1 fev., 2012.
- GÖRNER, T., GREF, R., MICHENOT, D., SOMMER, F., TRAN, M.N., DELLACHERIE, E., 1999. Lidocaine-loaded biodegradable nanospheres. I. Optimization of the drug incorporation into the polymer matrix. *J. Control. Release*. 57, 259-268.
- MARCOS SR. 2001. Desenvolvimento de Tomate de Mesa, com o Uso do Método Q. F. P.(Quality Function Deployment) Comercializado em um Supermercado. Campinas: UNICAMP. 200p. (Tese doutorado).
- MEHNERT, W., MADER, K. Solid lipid nanoparticles: production, characterization and applications. *Advanced Drug Reviews*, 47, p. 165-196, 2001.
- MOHANRAJ, V.J., CHEN, Y., 2006. Nanoparticles – A Review. *Tropical Journal of Pharmaceutical Research*. 5, 561-573.
- SOUTO, E. B, MÜLLER, R. H. Lipid nanoparticles (SLN and NLC) for drug delivery, in *Nanoparticles for pharmaceutical applications*, Capítulo 5. American Scientific Publishers, p.103 – 121, 2005.
- VENKATRAMAN, S.S., JIE, P., MIN, F., FREDDY, B.Y., LEONG-HUAT, G., 2005. Micelle-like nanoparticles of PLA-PEG-PLA triblock copolymer as chemotherapeutic carrier. *Int. J. Pharm.* 298, 219-232.



USO DE ESPECTROSCOPIA DE UV-VIS E DIFRATOMETRIA DE RAIOS-X NA IDENTIFICAÇÃO DE FICOCIANINA EM MICROALGAS

A. Manrich¹, B.C. Mermejo^{1,2}, J.C. Moraes^{1,2}, J.E. Oliveira³, L.H.C. Mattoso¹, M.A. Martins¹

- (1) Embrapa Instrumentação, Rua XV de Novembro, 1452, 13560-970, São Carlos, SP, anny@daad-alumni.de, luiz.mattoso@embrapa.br, maria-alice.martins@embrapa.br
(2) Universidade Federal de São Carlos, UFSCar, Rodovia Washington Luís, km 235, SP-310, 13565-905, São Carlos, SP, beatriz.cruzmermejo@gmail.br, jheycecrisina@hotmail.com
(3) Universidade Federal de Lavras, 37200-000, Lavras, MG, julianoufmg@yahoo.com.br

Resumo: A *Spirulina platensis* é uma microalga de crescente interesse comercial devido a sua aplicabilidade nas áreas de nutrição, alimentos e farmácia. Dentre as diversas biomoléculas encontradas em sua composição, destaca-se a ficocianina (PC), estrutura protéica responsável pelo mecanismo de absorção da luz para conversão em biomassa. A PC é uma biliproteína com propriedade de fluorescência que a permite ser empregada em ensaios imunológicos e biomédicos. Realizou-se neste trabalho um estudo para identificação da PC na microalga seca em pó através das técnicas de espectroscopia de UV-Vis e difratometria de raios X. Os resultados mostraram que com a utilização destas técnicas apesar de não se encontrar isolada, a PC pode ser identificada na composição da microalga seca, após simples preparação de amostra. Isso demonstra que não há necessidade de prévia purificação da *Spirulina* para a identificação da PC na sua composição.

Palavras-chave: espectroscopia de UV-Vis, difratometria de raios X, *Spirulina platensis*, ficocianina, biliproteína.

USE OF UV-VIS SPECTROSCOPY AND X-RAY DIFFRACTOMETRY IN THE IDENTIFICATION OF PHYCOCYANIN FROM MICROALGAE

Abstract: Commercial interest in exploiting the microalga *Spirulina platensis* is growing, due to its applicability in the areas of nutrition, food and pharmacy. Phycocyanin (PC) is one of the biomolecules found in the composition of *Spirulina*, a protein structure responsible for the transformation of light into biomass. PC has fluorescence properties that allow them to be used in immunoassays and other biomedical assays. In this work two techniques were used to identify the PC in the dry powdered microalga: UV-Vis spectroscopy, and X ray diffraction. The results showed that by using these techniques it is possible to identify the PC in the composition of microalgae dry, after simple sample preparation.

Keywords: UV-Vis spectroscopy, X-ray diffractometry, *Spirulina platensis*, phycocyanin, biliprotein.

1. Introdução

Além de ser uma fonte de proteínas, contendo entre 50 e 70% em massa, a microalga *Spirulina platensis* possui em sua composição lipídeos, minerais e vitaminas considerados importantes para o organismo de animais e humanos (MORAES, et al. 2010; PATEL, et al. 2005). Esta microalga tem despertado interesse não apenas para utilização como ingrediente nutricional e como corante natural para alimentos e cosmético, mas também por causa de suas propriedades positivas em tratamentos terapêuticos de doenças como Alzheimer e Parkinson e na prevenção de cânceres orais e cutâneas (CHEN, et al. 2006). A microalga *Spirulina* pertence ao grupo Cianobacteria, de microalgas azuis, unicelulares capazes de se agregar formando filamentos. É facilmente cultivável em água, e comercialmente pode ser usada como uma fonte barata de biliproteínas (MORENO, et al. 1997; MORAES, et al. 2010).

O pigmento denominado ficocianina (PC) é responsável pela cor verde-azulada da *Spirulina*, e encontra-se conjugado a proteínas, ficobiliproteínas (PBP), responsáveis pelo mecanismo de absorção da luz para conversão em biomassa (PATEL, et al. 2005; MORAES, et al. 2010). As PBP são solúveis em água, por conseguinte, podem ser facilmente isolados (PATEL, et al. 2005), e são organizadas em estruturas uniformes compactas, os ficobilissomas (PBS), que são dispostos de maneira regular sobre a superfície exterior das lamelas fotossintéticas. A PC é eficiente em absorver comprimentos de onda na região do vermelho, amarelo, laranja e verde e tem propriedade de fluorescer, sendo por isso útil em aplicações biomédicas como marcador químico através da sua ligação com anticorpos e em numerosas aplicações em citometria de fluxo, histoquímica, ensaios imunológicos e de detecção de espécies reativas de oxigênio (MORAES, et al. 2010; MORENO, et al. 1997; BENEDETTI, et al. 2006; SWE-

ET, et al. 1977). A Figura 1 apresenta a estrutura da PC. A PC tem um alto valor agregado, e sua produção pode ser considerada um empreendimento atraente (MORAES, et al. 2010).

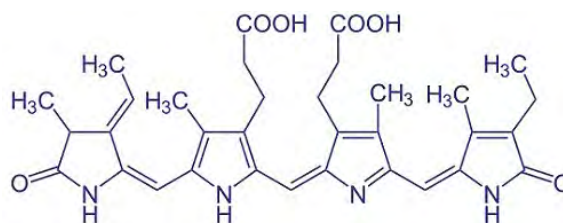


Figura 1. Estrutura da Ficocianina. (Fonte: Wikipedia.org).

A identificação deste pigmento pode ser realizada por espectroscopia de UV-Vis, pois se sabe que possui um máximo de absorção em 620 nm e; devido a sua estrutura, pode ser cristalizada, e com isso também pode ser identificada através de difratometria de raios X (BENEDETTI, et al. 2006; SWEET, et al. 1977).

Difração de raios-X é uma técnica analítica não destrutiva, que fornece informações detalhadas sobre a estrutura interna de substâncias cristalinas, que podem ser moléculas simples ou polímeros, solidificados em condições específicas. É muito empregada para a identificação de estruturas de proteínas (KATRIONA, 2001). A espectroscopia de UV-Vis por sua vez é empregada como técnica analítica para determinação da pureza da PC, avaliando-se a razão da absorção em $\lambda=280$ nm e $\lambda=620$ nm (PATEL, et al. 2005; CHEN, et al. 2006).

Neste trabalho, foram utilizadas essas duas técnicas de caracterização para a identificação do pigmento PC em *Spirulina* comercial de cultivo brasileiro (Fazenda Tamanduá, PB). O objetivo foi verificar se a determinação da PC pode ser realizada sem o prévio processamento e purificação da *Spirulina*, desta forma estas técnicas foram utilizadas para identificação qualitativa.

2. Materiais e Métodos

2.1. Espectroscopia de UV-Vis

Amostras de *Spirulina* em pó comercial obtida da Fazenda Tamanduá (PR) foram suspensas em 100 mM de tampão fosfato de sódio pH 7 nas concentrações de 0,5, 1,0, 1,5 e 5% (m/v), e homogeneizados num banho de ultra-sons durante 15 minutos. Depois disso, a suspensão foi filtrada usando papel de filtro de porosidade de 25 μ m e os espectros de absorção das soluções foram obtidos em um equipamento de UV-Vis Shimadzu UV-160 IPC em cubetas de quartzo, e 1 cm do caminho ótico.

2.2. Difratometria de Raios X

A caracterização de *Spirulina* por difratometria de raios X foi realizada através de um ensaio à temperatura ambiente com ângulos 2θ entre 5 e 40 ($0,5^\circ\text{min}^{-1}$). O equipamento utilizado foi Shimadzu XRD-6000, operando a 30 kV e 30 mA com Cu Ka radiação de 0,154 nm.

3. Resultados e Discussão

Difratometria de raios X da *Spirulina* foi feita para investigar a formação cristalina da PC. O difractograma (Figura 2) mostra uma grande proeminência amorfa com valor máximo de 2θ de $20,5^\circ$. Essa estrutura amorfa está relacionada com a composição predominante hemicelulósica e menos celulósica de carboidratos das algas verde-azuladas (DOMOZYCH, et al., 1980). Em adição a isto, existe uma pequena elevação em 2θ de $10,5^\circ$ e um pico acentuado definido em 2θ de $28,5^\circ$. Este pico agudo em $28,5^\circ$ está provavelmente relacionado com as formações cristalinas da PC conjugada com a PBP na *Spirulina*, concordando com a literatura relata que a PC de muitas espécies de algas verde-azuladas pode ser isolada e cristalizada, inclusive a da *Spirulina platensis* (MORENO et al., 1997; SWEET, 1977). Na *Spirulina* estudada neste trabalho, esta proteína PBP pode ter sido cristalizada no tratamento de secagem desta *Spirulina* comercial, que é vendida para a suplementação de alimentos em forma de pó seco.

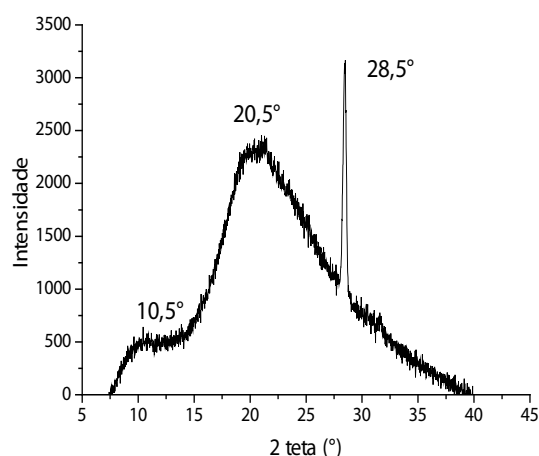


Figura 2. Difratomia de raios X da *Spirulina platensis*.

Os espectros de absorção de soluções com concentrações crescentes de *Spirulina* são mostrados na Figura 3. A forte capacidade de absorção da PC a 620 nm é relacionada com a cor verde-azulada de proteínas solúveis que são subunidades da PC. Além do pico característico de PC em 620 nm, fortes picos de absorbância inferiores a 300 nm confirmam a presença de muitas outras proteínas celulares (PATEL et al., 2005; CHEN et al., 2006).

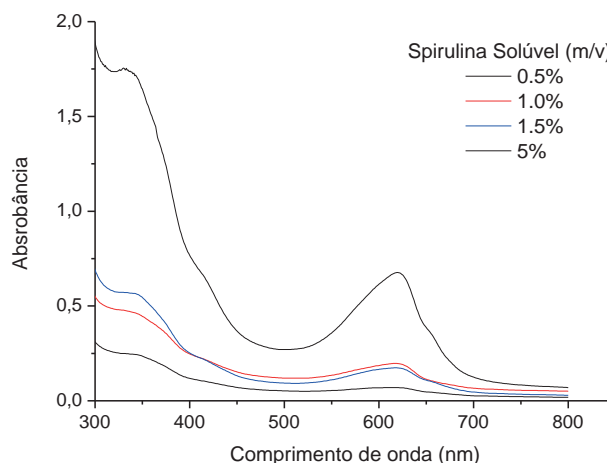


Figura 3. Caracterização por UV-Vis da *Spirulina platensis*.

4. Conclusões

A proteína ficocianina, de importante valor comercial e diversas aplicações, foi identificada em *Spirulina platensis* comercial em pó, sem ser previamente isolada ou purificada de seu extrato bruto em pó. Foram utilizadas as técnicas de espectroscopia de UV-Vis e difratometria de raios X, qualitativamente. Isso demonstra que não há necessidade de prévia purificação do composto para a identificação de PC.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao Projeto MP1 Rede Agronano – Embrapa, à Capes, ao CNPq e FINEP.

Referências

- BENEDETTI, S.; RINALDUCCI, S.; BENVENUTI, F.; FRANCOGLI, S.; PAGLIANARI, S.; GIORGI, L.; MICHELONI, M.; D'AMICI, G.M.; ZOLLA, L.; CANESTRARI, F. Purification and characterization of phycocyanin from the blue-green algae *Aphanizomenon flos-aquae*. *Journal of Chromatography B*, v. 833, p. 12-18, 2006.
- CHEN, T.; WONG, Y-S.; ZHENG, W. Purification and characterization of selenium-containing phycocyanin from selenium-enriched *Spirulina platensis*. *Phytochemistry*, v. 67, p. 2424-2430, 2006.
- DOMOZYCH, D.S.; STEWART, K.D.; MATTOX, K.R. The comparative aspects of cell wall chemistry in the green algae (Chlorophyta). *Journal of Molecular Evolution*, v. 15, p. 1-12, 1980.
- KATRIONA, K. High-throughput protein crystallography. *Chemical Innovation* v.31, n.3, p. 22-27, 2001.

- MORENO, A.; BERMEJO, r.; TALAVERA, E.; ALVAREZ-PEZ, J.M.; SANZ-APARICIO, J.; ROMERO-GARRIDO, A. Purification, crystallization and preliminary X-ray Diffraction studies of C-Phycocyanin and Allophycocyanin from *Spirulina platensis*. *Acta Cryst.* v. D53, p. 321-326, 1997.
- MORAES, C.C.; BURKERT, J.F.M.; KALIL, S.J. C-Phycocyanin extraction process for large-scale use. *Journal of Food Biochemistry* v.34, p.133-148, 2010.
- PATEL, A.; MISHRA, S.; PAWAR, R.; GHOSH, P.K. Purification and characterization of C-Phycocyanin from cyanobacterial species of marine and freshwater habitat. *Protein Expression and Purification*, v. 40, p. 248-255, 2005.
- SWEET, R.M.; FUCHS, H.E.; FISCHER, R.G.; GLAZER, A.N. Preliminary crystallographic investigations of two phycobiliproteins. *The Journal of Biological Chemistry* v. 252, p. 8258-8260, 1977.



ESTUDO DA PROPRIEDADE MECÂNICA DE FILMES DE NANOCELULOSE ORIUNDOS DO MADEREIRO DA AMAZÔNIA

P.I.C. Claro¹, L. Bufalino², J.M. Marconcini³

(1) Universidade Federal de São Carlos, UFSCar, Rodovia Washington Luiz, Km 235, 13565-905, São Carlos, SP, pedrocunhaclaro@ymail.com

(2) Universidade Federal de Lavras, UFLA, Campus Histórico, 37200-000, Lavras, MG, linabufalino@yahoo.com.br

(3) Embrapa Instrumentação, Rua XV de Novembro, 1452, 13560-970, São Carlos, SP, jose.marconcini@embrapa.br

Resumo: Este trabalho teve como objetivo o estudo da propriedade mecânica de filmes constituídos a partir da nanofibras de lignocelulose de três espécies de madeiro oriundo da Amazônia: *Cordia geoldiana*, *Brosimum parinarioides* e *Parkia gigantocarpa*. As três espécies foram comparadas com a espécie *E. grandis*. O estudo mostrou que houve um ganho mecânico da resistência, aumento no módulo elástico e na elongação dos filmes entre 20 e 30 ciclos no moinho microfibrilador. Os filmes com nanocelulose oriunda do madeiro da Amazônia apresentaram propriedades equivalentes a da espécie *E. grandis*.

Palavras-chave: nanofibras, lignocelulose, filmes, propriedade mecânica.

STUDY OF MECHANICAL PROPERTY OF NANOCELLULOSE FILMS FROM AMAZON TREE

Abstract: This work aimed to study the mechanical properties of films made from lignocelulose's nanofibers of three species arising from Amazonia: *Cordia geoldiana*, *Brosimum parinarioides* e *Parkia gigantocarpa*. The three species were compared with *E. grandis*. The study showed that there was a gain of mechanical strength, increase in elongation and elastic modulus of films between 20 and 30 cycles in microfibrilator mill. The films made of nanocelulose Amazon showed similar propriedes the species *E. grandis*.

Keywords: nanofibers, lignocellulose, films, mechanical property.

1. Introdução

A nanociência e a nanotecnologia são termos correlacionados e são tratadas de forma multidisciplinar, no qual se obtém a máxima performance das propriedades mecânicas e funcionais do material. (MATTOSO; MEDEIROS, 2006).

Na área de biomateriais nanoestruturados, a madeira tem sido o recurso mais utilizado, tendo potencial para serem grandes fornecedoras de nanocelulose (EICHHORN et al., 2010).

A Amazônia abriga mais de 60000 espécies de plantas, das quais 30000 tem potencial para a síntese de nanofibras de celulose (ALBAGLI, 2001), dentre estas espécies estão as *Cordia geoldiana*, *Brosimum parinarioides* e *Parkia gigantocarpa*.

O objetivo deste estudo é comparar as vantagens na aplicação das nanofibras oriundas dessas espécies amazônicas em comparação ao eucalipto comercial *E. grandis*, de origem australiana.

Este trabalho comparará a máxima resistência mecânica das fibras macroscópicas, tratadas por branqueamento, chamadas de processo "0" (zero), e as passadas pelo moinho microfibrilar, em ciclos de 10, 20, 30 e 40 passes, para a obtenção de nanofibras. Os materiais foram tracionados e obteve-se a resistência máxima, o módulo elástico e a elongação para comparação dos mesmos.

2. Materiais e Métodos

Primeiramente foi realizado o tratamento de branqueamento das fibras *in-natura* de *Cordia geoldiana*, *Brosimum parinarioides*, *Parkia gigantocarpa* e *E. grandis*, resultando-se em filmes denominados de processo "0" (zero). Já as nanofibras foram produzidas por um moinho desfibrilador modelo Super Masscoloider (Masuko®), obtendo-se filmes com nanofibras com passes de 10, 20, 30 e 40 ciclos.

Os filmes foram condicionados por 48 horas e realizou-se ensaio de tração normalizado em uma máquina universal de ensaios (EMIC®), sob as condições de umidade relativa 50% (± 5) e temperatura de 25°C (± 1).

3. Resultados e Discussão

Segue abaixo a ilustração dos filmes do processo “0” e obtidos do moinho desfibrilador:

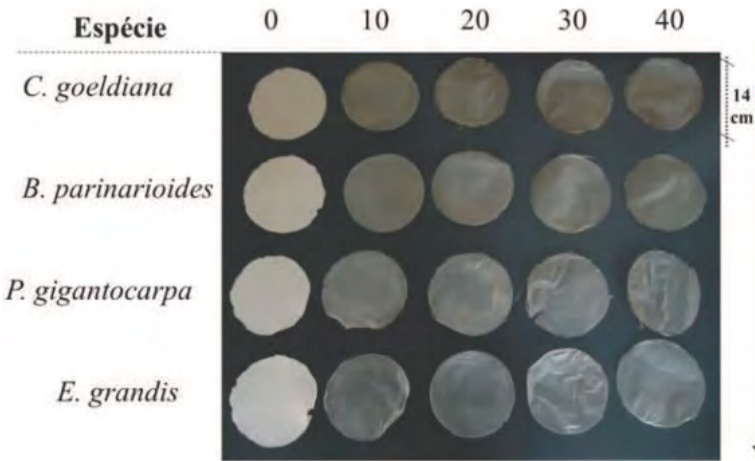


Figura 1. Representação dos filmes de cada espécie e obtidos no processo “0” e em cada processo de ciclo no moinho desfibrilador .

Com o ensaio de tração, de acordo com a norma ASTM D882, foram ensaiados cinco corpos de prova de cada processo e espécie, obtendo-se a tensão máxima, o módulo elástico e a elongação como ilustrado na Figura 2 e Tabela 1.

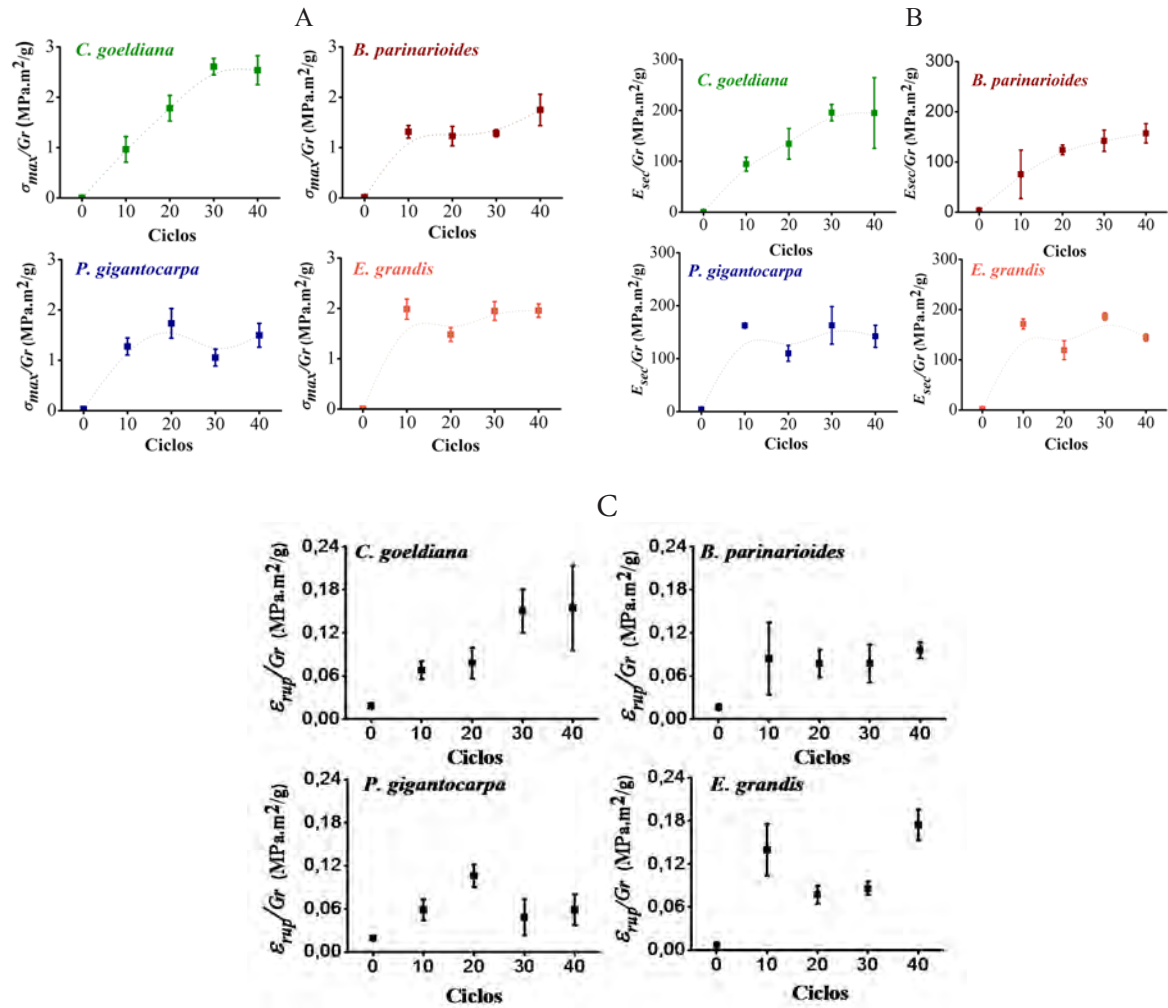


Figura 2. A- Gráficos representando a tensão máxima no processo “0” e nos filmes; B- Representação do módulo elástico ou módulo secante; C- Representação da elongação.

Tabela 1. Dados obtidos de resistência mecânica máxima, módulo secante e alongação.

Tensão Máxima (Mpa)				
Ciclos	C. goeldiana	B. parinarioides	P. gigantocarpa	E. grandis
Processo "0"	0,0019±0,0011	0,0139±0,0018	0,0320±0,0014	0,0085±0,0007
10	0,9645±0,2547	1,3135±0,1246	1,2750±0,1707	1,9869±0,2010
20	1,7832±0,2542	1,2291±0,1945	1,7337±0,2957	1,4807±0,1378
30	2,6075±0,1643	1,2854±0,0701	1,0539±0,1685	1,9501±0,1869
40	2,5379±0,2895	1,7487±0,3113	1,4978±0,2361	1,9572±0,1342
Módulo Elástico (MPa)				
Ciclos	C. goeldiana	B. parinarioides	P. gigantocarpa	E. grandis
Processo "0"	0,49±0,31	3,49±0,56	3,92±0,31	1,97±0,10
10	94,38±13,72	75,39±48,49	162,61±3,28	171,54±10,18
20	134,32±30,18	124,01±9,86	109,91±14,94	119,21±18,82
30	195,72±16,11	142,37±21,17	162,98±35,56	186,40±7,47
40	194,99±69,41	157,09±19,25	142,26±20,85	144,45±7,19
Alongação (%)				
Ciclos	C. goeldiana	B. parinarioides	P. gigantocarpa	E. grandis
Processo "0"	1,79±0,29	1,67±0,23	1,90±0,24	0,71±0,14
10	6,79±1,24	8,41±5,07	5,84±1,44	13,98±3,65
20	7,81±2,16	7,73±1,91	10,59±1,56	7,70±1,25
30	15,01±3,02	7,74±2,63	4,82±2,50	8,57±0,97
40	15,47±5,91	9,58±1,16	5,85±2,15	17,41±2,20

De acordo com os autores Abe e Yano, a resistência mecânica dos filmes, tanto do processo "0" como obtida do moinho microfibrilar, esta diretamente relacionada às ligações de hidrogênio formadas entre as estruturas e não pela propriedade em si das fibras (ABE; YANO, 2009).

Desta forma, o aumento da resistência mecânica entrelaçado com a obtenção das nanofibras e o aumento de passes no moinho fizeram com que houvesse a diminuição do diâmetro das fibras, aumentando assim a área superficial e a possibilidade de formação de mais ligações de hidrogênio.

O aumento no número de passes possibilita também o aumento da resistência e rigidez do material causado pela relaxação de tensões interna do mesmo (CHUN et al., 2011).

4. Conclusões

Os materiais oriundos do madeireiro da Amazônia apresentaram propriedades similares do eucalipto *E. grandis*. Os resultados obtidos com o ensaio de tração permitiram visualizar a possível utilização desses para fins de embalagem alimentícia.

Agradecimentos

Os autores agradecem a FAPEMIG, CAPES, FINEP e Embrapa Instrumentação pelo suporte financeiro.

Referências

- ABE, K.; YANO, H. Comparison of the characteristics of cellulose microfibril aggregates of wood, rice straw and potato tuber. *Cellulose*, Bucharest, v. 16, n. 6, p. 1017-1023, 2009.
- ALBAGLI, S. Amazônia: fronteira geopolítica da biodiversidade. *Parcerias Estratégicas*, Brasília, v. 421, n. 12, p. 5-19, set. 2001.
- CHUN, S. et al. Preparation of ultrastrength nanopapers using cellulose nanofibrils. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, Washington, v. 17, n. 3, p. 521-526, 2011.
- EICHHORN, S. J. et al. Review: current international research into cellulose nanofibres and nanocomposites. *Journal of Materials Science*, Norwell, v. 45, n. 1, p. 1-33, 2010.
- MATTOSO, L. H. C.; MORAIS, P. C. Nanotecnologia: introdução, preparação e caracterização de nanomateriais e exemplos de aplicação. São Paulo: Artliber, p. 13-29, 2006.





INFLUÊNCIA DA VARIAÇÃO SAZONAL NAS PROPRIEDADES TECNOLÓGICAS DA BORRACHA NATURAL DE NOVOS CLONES

M.J. Silva^{1,2}, R.M.B. Moreno¹, E.J. Scaloppi-Júnior³, P.S. Gonçalves⁴, L.H.C. Mattoso¹, M. A. Martins¹

(1) Embrapa Instrumentação, Rua XV de Novembro, 1452, 13506-970, São Carlos, SP,
jhony_mjs31@hotmail.com, rogeriobmoreno@gmail.com, luiz.mattoso@embrapa.br,
maria-alice.martins@embrapa.br

(2) Universidade Federal de São Carlos, Rodovia Washington Luís, km 235, SP-310, 13565-905, São Carlos, SP

(3) Centro de Seringueira e Sistemas Agroflorestais, IAC, Rodovia Péricles Belini, km 121, 15500-970,
Votuporanga, SP, scaloppi@iac.sp.gov.br

(4) Instituto Agrônômico, IAC, Avenida Theodureto de Almeida Camargo, 1500, 13075-630, Campinas, SP,
paulog@iac.sp.gov.br

Resumo: A borracha natural está presente em mais de 2500 espécies de plantas, sendo a *Hevea brasiliensis* a mais explorada comercialmente. Este trabalho teve como objetivo avaliar a influência da variação climática (temperatura média e precipitação) nas propriedades tecnológicas da borracha dos novos clones PM 10, PC 119, PB 291 e RRIM 600 (controle), através dos ensaios de determinação da plasticidade Wallace (P_0), índice de retenção de plasticidade (PRI) e viscosidade Mooney (V_R), visando obtenção de novos cultivares e também novas aplicações para este material, como em nanocompósitos. Os resultados mostraram que estes clones produzem borracha de boa qualidade com altos valores de P_0 , V_R e PRI, sendo este último o único fator que foi suscetível às variações climáticas no período de monitoramento, indicando que a borracha destes clones pode ser utilizada para o desenvolvimento de novos materiais.

Palavras-chave: borracha natural, novos clones, propriedades tecnológicas, condições climáticas.

INFLUENCE OF THE SAZONAL VARIATION IN THE TECHNOLOGICAL PROPERTIES OF NATURAL RUBBER FROM NEW CLONES

Abstract: Natural rubber is present in more than 2500 plant species, *Hevea brasiliensis* being the most commercially exploited. This study aims to evaluate the influence of climatic conditions on the technological properties of the natural rubber from new clones PM 10, PC 119, PB 291 e RRIM 600 (controle), by Wallace Plasticity (P_0), Plasticity Retention Index (PRI) and Mooney viscosity (V_R). The results show that these clones produce good quality rubber with high values of P_0 , V_R and PRI, the latter being the only factor that was altered by climate variations in the monitoring period, indicating that the rubber from these new clones can be used for new materials.

Keywords: natural rubber, new clones, technological properties, climatic conditions.

1. Introdução

A borracha natural está presente em mais de 2500 espécies de plantas, sendo a *Hevea brasiliensis* [*Hevea brasiliensis* (Willd. Adr. Ex Juss.)Muell.-Arg.], conhecida popularmente como seringueira, a mais explorada comercialmente (CORNISH et al., 2000). A borracha natural é uma matéria-prima agrícola de extrema importância devido as suas aplicações e potencial econômico, sendo considerada única dentre os produtos naturais em função das suas propriedades. A seringueira é originária da Amazônia brasileira, e o Brasil já foi o maior produtor mundial de borracha, porém atualmente os maiores produtores são Tailândia, Indonésia e Malásia. Dados atuais indicam que a produção de borracha natural no país é insuficiente inclusive para o consumo interno, levando à importação de mais de 60% da borracha consumida (IRSG..., 2014). Esse déficit na produção levou ao início do cultivo fora da zona convencional, que é tradicionalmente em regiões equatoriais.

Diante deste cenário, visando o aumento da qualidade da borracha e da produção nacional, a Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (Embrapa) em parceria com o Instituto Agrônômico (IAC) vem desenvolvendo projetos para o melhoramento genético, obtenção e avaliação de novos cultivares de seringueira que apresentem alta produtividade e qualidade do látex, alto desempenho agrônômico, e resistência a doenças (GONÇALVES; MARQUES, 2008). Devido ao melhoramento genético, vários seringais, hoje com mais de cinco anos de sangria, já ultrapassaram a produtividade dos 2000 kg/hectares/ano de borracha seca na região do Planalto Paulista/SP (PRIYADARSHAN et al., 2005). Dentro do projeto de avaliação dos novos clones adaptados a diferentes regiões

do país, um dos parâmetros avaliados é a influência das variações climáticas na qualidade da borracha natural produzida. Neste contexto, este trabalho tem como objetivo avaliar a influência da variação climática (temperatura média e precipitação) nas propriedades tecnológicas da borracha através de ensaios de determinação da plasticidade de Wallace, índice de retenção de plasticidade (PRI) e viscosidade Mooney, visando não só a obtenção de novos cultivares como também novas aplicações para este material, como em nanocompósitos.

Os ensaios de plasticidade Wallace, índice de retenção de plasticidade (PRI) e viscosidade Mooney são considerados padrões para as indústrias de borrachas, sendo parâmetros importantes durante o processamento das amostras nas indústrias e para o desenvolvimento de novas aplicações. O plastímetro Wallace de pratos paralelos mede a plasticidade (P_0) com fundamento no achatamento de um corpo de prova submetido a uma compressão constante em condições padrão de temperatura (100 °C), tempo de ação da força de compressão, forma e peso do corpo de prova (GALIANI, 2009). A leitura é feita em unidades de escala Wallace. O PRI fornece uma estimativa da resistência à degradação termo oxidativa da borracha, sendo expresso em porcentagem e calculado por: $PRI = (P_{30}/P_0) \times 100$, onde P_0 = plasticidade e P_{30} = plasticidade após degradação térmica dos corpos de prova. A viscosidade Mooney é medida através de um disco metálico envolto por uma amostra de borracha, contida numa câmara rígida mantida a temperatura constante de $100 \pm 0,5$ °C. O disco é girado lentamente em uma direção, pelo viscosímetro, durante um tempo de 4 minutos. A resistência oferecida pela borracha a esta rotação, medida em uma escala convencionada, é definida como a viscosidade Mooney do corpo de prova (MORENO, 2002).

2. Materiais e Métodos

As sangrias dos clones PM 10, PC 119, PB 291 e RRIM 600 (controle) foram realizadas no Centro de Seringueira e Sistemas Agroflorestais – IAC em Votuporanga/SP, de Janeiro a Dezembro de 2013. No laboratório, os coágulos obtidos por coagulação natural no campo foram lavados com intuito de remover o excesso de sujeiras. Em seguida, foram processados em uma calandra de cilindros rayados e levados à estufa para secagem a 60 °C por 24 horas. Após a completa secagem, foram laminados em uma calandra de cilindros lisos para formação da manta, e secos em estufa. Os valores médios da precipitação e temperatura em Votuporanga/SP, foram obtidos da base de dados CIIAGRO. Os valores de plasticidade e PRI foram determinados no Plastímetro e estufa de degradação da marca Gramma-PG-2000AX. A plasticidade (P_0) foi determinada em 5 corpos de prova não degradados e em 5 termodegradados (140 °C por 30 minutos) utilizando o plastímetro Wallace. A viscosidade Mooney foi realizada em um viscosímetro Gramma-MVG-2000AX. A resistência à rotação é medida em unidades Mooney e é apresentada da seguinte forma: X-ML 1 + 4 (100°C), onde X- indica o valor da viscosidade; M: indica que a viscosidade medida é Mooney; L: indica o modelo de rotor usado (grande); 1: indica o tempo de pré-aquecimento, em minutos; 4: indica o tempo do ensaio contado após início da rotação, em minutos e 100 °C: indica a temperatura do ensaio. Os ensaios de P_0 , PRI (%) e viscosidade Mooney foram realizados de acordo com as normas NBR ISO 2007, NBR ISO 2930 e NBR 11597, respectivamente.

3. Resultados e Discussão

A plasticidade, PRI e viscosidade da borracha são de extrema importância, já que estas são as principais propriedades responsáveis pela avaliação do comportamento da borracha durante o seu processamento e uso pela indústria pneumática e demais indústrias do setor. A plasticidade Wallace está relacionada ao comprimento da cadeia de poliisopreno, e é considerada como uma medida do estado de degradação da borracha, dando uma visão da microestrutura do material. Fatores como o processamento e condições de secagem podem influenciar no seu valor (MORENO, 2002). A norma brasileira NBR ISO 2000 estabelece 30 unidades como valor mínimo para este parâmetro, sendo que borrachas com valores abaixo deste são consideradas muito flexíveis. Conforme pode ser visto na Figura 1, os valores da plasticidade Wallace ficaram acima do estabelecido pela norma vigente, em todo período avaliado. Com relação a médias da temperatura e precipitação do período monitorado, esta propriedade não mostrou dependência com as variações climáticas, sendo que os clones apresentaram perfis semelhantes em função do tempo e da variação climática.

No âmbito comercial e industrial, sobretudo para a indústria pneumática, o PRI é o mais importante parâmetro, pois fornece uma estimativa da resistência à degradação termo oxidativa do material, sendo que quanto maior a resistência ao aquecimento, melhores serão as propriedades do produto manufaturado (MORENO, 2002). De acordo com a Figura 1, os valores encontrados para esta propriedade estão acima do valor estipulado pela norma NBR ISO 2000, 50, exceto para o clone PC 119 nos meses de maio e junho e os clones PM 10 e PB 291 no mês de junho. Os altos valores encontrados para este parâmetro indicam boas propriedades quanto ao envelhecimento, e ao aquecimento, o que leva a menor degradação termo oxidativa, indicando que a borracha destes clones pode ser utilizada para o desenvolvimento de novos materiais. Observou-se também que esta propriedade, apesar de manter valores altos é afetada com o declínio da precipitação e das temperaturas. Observa-se que nos meses de maio e junho houve um decréscimo no valor de PRI, que coincide com a diminuição da temperatura e menor precipitação. As condições climáticas afetam esta propriedade, pois atuam na síntese dos constituintes não borrachosos produzidos pela planta.

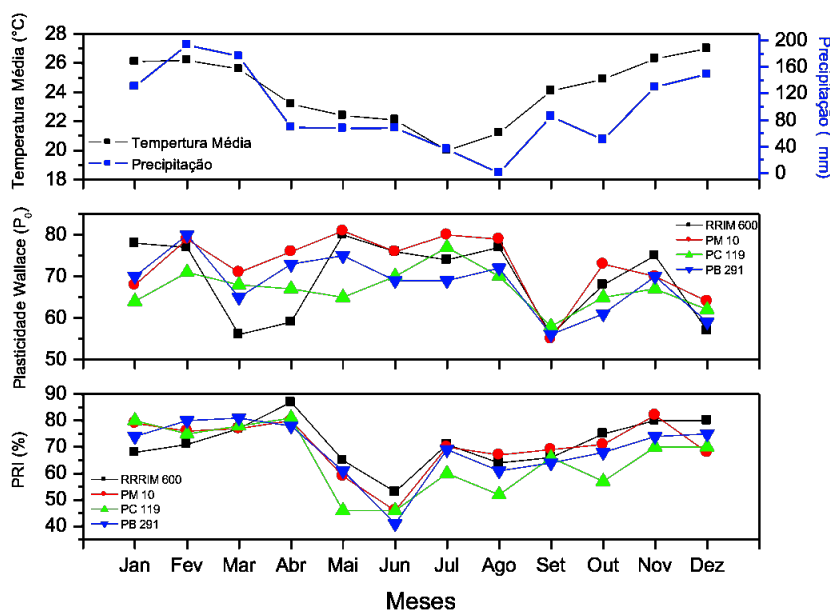


Figura 1. Valores médios da precipitação, temperatura, P_0 e PRI para a borracha natural dos novos clones no período de janeiro/2013 a dezembro/2013.

Dos resultados de V_R verifica-se, Figura 2, que os clones tiveram um comportamento semelhante em função do tempo. Analisando os valores médios, observou-se que o clone PB 291 apresentou o maior valor médio no período de 12 meses, 88 e os clones RRIM 600 e PC 119 apresentaram o menor, 84, sendo o PB 291 mostrou a menor variação entre os meses estudados. Os ensaios para este parâmetro não foram realizados seguindo os meses de coleta dos coágulos, desta forma, os altos valores encontrados, acima de 80, podem estar associados ao tempo de armazenagem do material. A borracha natural tende com o tempo, a aumentar a quantidade de ligações cruzadas ocasionando um aumento adicional da V_R . Em relação às variações climáticas, o comportamento das amostras deste ensaio não acompanhou a diferentes temperaturas e precipitações. As borrachas que apresentam elevados valores viscosidade Mooney são consideradas duras e nem sempre são as preferidas pelas indústrias, pois elevam o custo do processamento acarretando em excesso de mão de obra, tempo e energia.

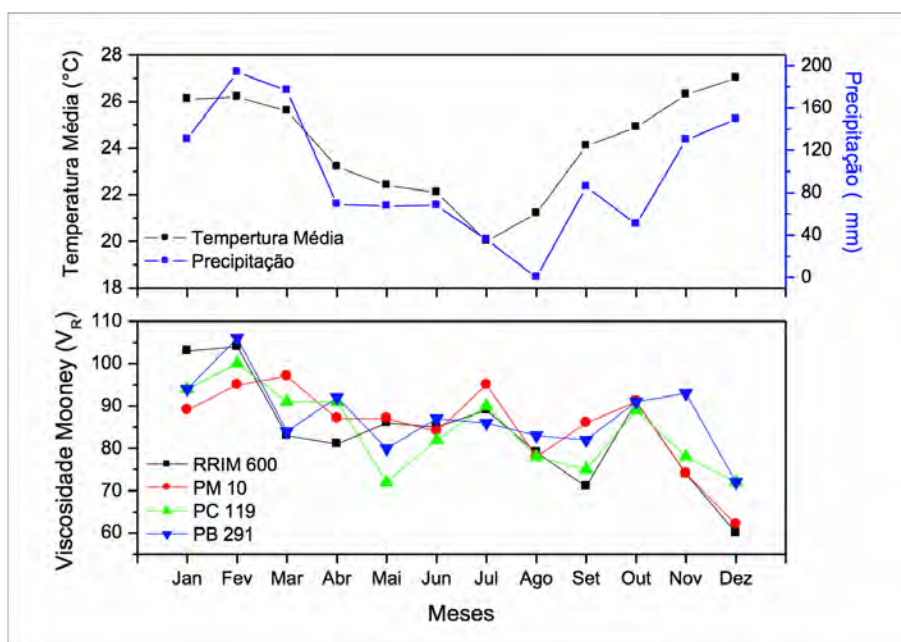


Figura 2. Valores médios da precipitação, temperatura e viscosidade Mooney (V_R) para a borracha natural dos novos clones no período de Janeiro/2013 a Dezembro/2013.

4. Conclusões

A avaliação das propriedades tecnológicas de plasticidade Wallace, índice de retenção de plasticidade (PRI) e viscosidade Mooney da borracha natural dos novos clones PM 10, PC 119 e PB 291 mostrou que estes

clones produzem borracha de boa qualidade com altos valores de P_0 e PRI. Observou-se também variações entre clones e entre as coletas para todas as propriedades tecnológicas avaliadas, sendo que de modo geral, estes apresentaram comportamento semelhante ao longo do tempo. Com relação às variações climáticas, a única propriedade que sofreu alteração devido às variações foi o PRI. Estes resultados indicam que a borracha destes clones pode ser utilizada para o desenvolvimento de novos materiais, como em nanocompósitos.

Agradecimentos

Os autores agradecem à FAPESP (Processo: 2014/07470-5), ao Projeto MP1 Rede Agronano/Embrapa, ao CNPq, Finep e Capes.

Referências

- CORNISH, L.; CASTILLÓN, J.; SCOTT, D. J. Rubber Molecular weight regulation, in vitro, in plant species that produce high and low molecular weights in vitro. *Biomacromolecules*, v. 1, p. 632-641, 2000.
- GALIANI, P.D. Avaliação e Caracterização da Borracha Natural de Diferentes Clones da Seringueira Cultivados nos Estados do Mato Grosso e da Bahia. 2009. 175 p. Tese de Doutorado em Ciências-Físico-Química, Universidade Federal de São Carlos/SP, 2009.
- GONÇALVES, P. S.; MARQUES, J. R. B. Melhoramento genético da seringueira: passado, presente e futuro. In: ALVARENGA, A.P.; CARMO, C.A.F. Seringueira. Viçosa/MG: EPAMIG, 2008. p. 399-498.
- IRSG - International Rubber Study Group. Rubber Statistical Bulletin, v.68, n.7-9, 2014.
- MORENO, R.M.B. Avaliação e Monitoramento das Propriedades do Látex e da Borracha Natural de Clones de Seringueira Recomendados para Plantio no Planalto do Estado de São Paulo. 2002. 106 p. Tese de Doutorado em Ciências e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos/SP, 2002.
- PRIYADARSHAN, P. M.; HOA, T. T. T.; HUASUN, H.; GONÇALVES, P. S. Yielding Potential of Rubber (*Hevea brasiliensis*) in Sub-optimal environments. *Journal of Crop Improvement*, v. 14, n.1-2, p. 221-247, 2005.
- SÃO PAULO. Centro Integrado de Informações Agrometeorológicas. CHAGRO. Monitoramento Agrometeorológico e climático. São Paulo, 2009. Disponível em: <<http://www.ciiagro.sp.gov.br/>>. Acesso em: Agosto, 2014.



ESTUDO DA INCORPORAÇÃO DE NANOSÍLICA EM TERMOPLÁSTICOS VULCANIZADOS

G.J. Rojas¹, L. Aliane², J.M. Marconcini³

(1) Universidade Federal de São Carlos, UFSCar, Rodovia Washington Luís, km 235, SP-310, São Carlos, 13565-905, galialzate@hotmail.com

(2) Escola de engenharia Denis Diderot, , lynmai.aliane@orange.fr

(3) Embrapa Instrumentação, Rua Quinze de Novembro, 1452, 13560-970, São Carlos, SP, jose.marconcini@embrapa.br

Resumo: Elastômeros termoplásticos vulcanizado (TPV), com base em polipropileno (PP), de borracha natural (NR) e argilas foram preparados de um misturador de laboratório com proporção 30/70 em peso de borracha de NR / PP, com variação das quantidades de peso de nanosílica. Neste trabalho, foi estudado o efeito de nanosílica sobre as propriedades térmicas e morfológicas, e também sobre a estrutura cristalina.

Palavras-chave: Elastômeros termoplásticos, borracha, nanosílica, borracha natural, polipropileno.

STUDY OF INCORPORATION OF NANOSILICA IN THERMOPLASTIC VULCANIZATES

Abstract: Thermoplastic rubber vulcanizate (TPV) based on polypropylene (PP), natural rubber (NR) and nanoclays were prepared in a laboratory mixer with 30/70 weight ratio of NR/PP, with variation of quantities of nanosilica weight. In this work were studied the effect of nanosilica on the thermal and morphological properties, and also on the crystalline structure. It was found that the maxim degradation temperatures (Tmax) and melting flow index (MFI) of TPVs increased with nanosilica loading, the variation of percentage of crystallinity of PP (Xc) in TPV with silica without and with treatment almost unaffected by addition of silica. The silica was located in natural rubber domains using SEM analysis. Nanosilica incorporation into TPVs also affect the hardness of NR phase indicating that location of nanosilica is in the NR phase.

Keywords: thermoplastic elastomers, rubber, nanosilica, natural rubber, polypropylene.

1. Introdução

Elastômero termoplástico (TPE) é definida como consistindo de um polímero ou polímeros que tem propriedades à sua temperatura de serviço semelhantes às da borracha vulcanizada, mas podem ser transformados ou reprocessados a temperatura elevada como um polímero termoplástico; e a borracha termoplástica vulcanizado (TPV) consistindo de uma mistura de um material termoplástico e uma borracha convencional em que a borracha foi reticulada por o processo de vulcanização dinâmica, durante o passo de mistura e misturando-[1].

A demanda global por elastômeros termoplásticos (TPE) deverá aumentar 5,5 por cento ao ano para 5,8 milhões de toneladas métricas em 2017, no valor de mais de US \$ 20 bilhões. Avanços será impulsionado pela inovação de produtos em curso por parte dos fabricantes de TPE, permitindo que estes materiais para continuar a deslocar elastômeros termoplásticos tradicionais e em uma variedade de aplicações. Fortes ganhos também estão previstos para vulcanizados termoplásticos (TPVs), que são penetrantes novas aplicações em veículos automóveis, consumidor, e os mercados de produtos médicos [2].

2. Materiais e Métodos

2.1. Materiais

Borracha Natural (TSR5) foi gentilmente cedida por Fazenda Santa Augusta, São Paulo - Brasil. Polipropileno (PP H301), BRASKEM SA Brasil ter MFI de 11 g / 10 min (210 kg a 230 ° C), sílica amorfa Tixosil pela Rhodia Brasil Ltda.

2.2. Preparação de nanopartículas de sílica

Por ter as nanopartículas foi utilizada a técnica de fresagem Ball. Dentro do frasco foram colocados acima de 100g da sílica amorfa a Tixosil pela Rhodia Brasil Ltda, em seguida, foram adicionadas as bolas e fechou-se o frasco. O frasco foi então depositado sobre os rolos que giram a uma velocidade de 60 rpm durante 24 horas.

Para ter nanosilica de tamanho diferente o gel foi primeiramente tratado 2h (Si-2H), em segundo lugar, 12h (Si-12H) e em terceiro lugar 24h (Si-24H).

2.3. Preparação do composto de borracha natural e de TPVs

O composto de NR foi preparado em dois moinhos de rolos à temperatura ambiente. As misturas TPV - (NR + PP) -30/70, foram preparadas em um misturador interno (Torque Reômetro PolyLab, RheoDrive 4 modelo Rheomix 600 / OS da Thermo Electron Corporation) operado a uma temperatura de 180 °C e a uma velocidade do rotor de 60 rpm, com tamanho de lote de 60g. Os TPVs foram preparados em 10 min: PP foi adicionado primeiro na câmara de mistura e misturou-se durante 2 min; em seguida, o composto NR e nanosilica foi adicionado e a mistura continua durante 8 minutos para completar o processo de vulcanização dinâmica. Os TPVs produzidos foram imediatamente removidos de câmara.

2.4. Análise térmica

A análise térmica foi realizada em um DSC modelo Q100 TA Instruments, todas as amostras foram pesadas (8 +/- 0,2 mg) e fechadas num porta-amostra de alumínio. Todas as amostras foram submetidas a este ciclo de: 1. equilibrar a 30 °C; 2. isotérmico para 1min; 3. armazenamento de dados abertos; 4. rampa de 10 °C / min até 220 °C; 5. isotérmica durante 5 min, rampa de 10 °C / min até 40 °C; 6. equilibrar a 40 °C, rampa de 10 °C / min até 220 °C.

2.5. Análise mecânica dinâmica:

As propriedades mecânicas dinâmicas dos TPVs foram medidas utilizando um analisador dinâmico mecânico (TA Instruments, modelo de DMA-Q-800). Módulo de armazenamento, e o módulo de perdas tan δ foram testados a frequência de 1 Hz e a temperatura de -90 °C a 130 °C a uma taxa de 3 °C / min. Foram utilizadas amostras moldadas por compressão de dimensões 11,5 x 2,0 x 40 +/- 0,2 milímetros para testes.

3. Resultados e Discussão

3.1. Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

A entalpia de fusão de TPVs com 5% de sílica, sem e com tratamento é mostrada na Figura 1. O valor é quase fixo para todas as composições a 163 °C. As nanopartículas de sílica não afetam o pico da temperatura de fusão (T_m) de TPVs.

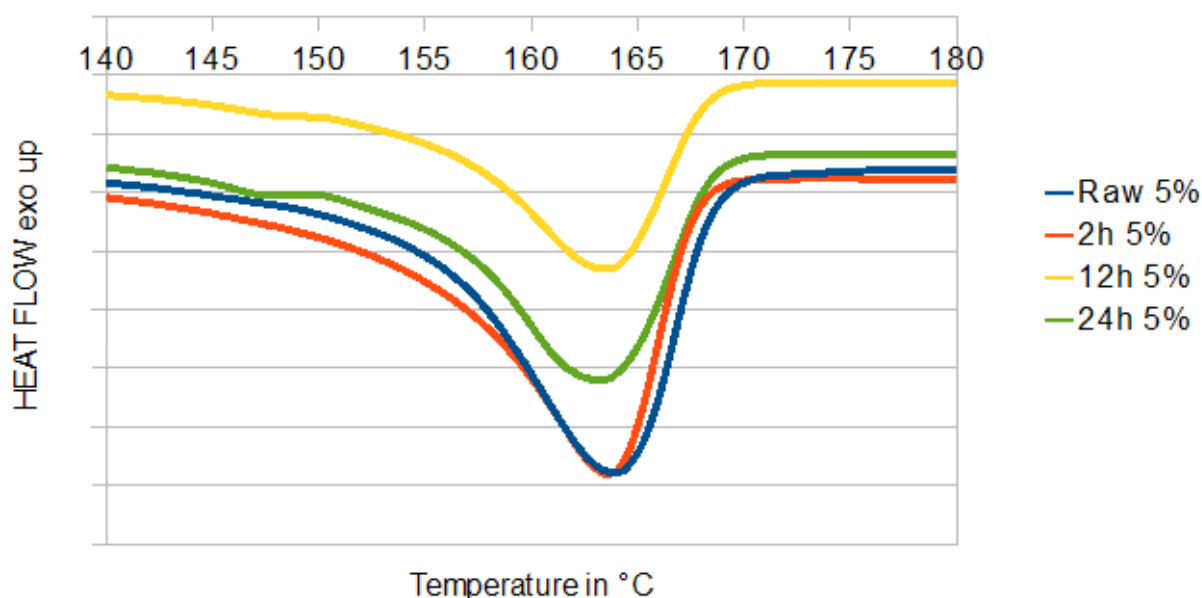


Figura 1. Termograma de Calorimetria exploratória diferencial (DSC) dos TPVs com diferentes conteúdos de sílica

3.2. Análise Dinâmico Mecânica (DMA)

A Figura 2 mostra $\tan \delta$ como uma função da temperatura. É evidente que todos os TPVs mostram a presença de dois picos correspondentes à temperatura de transição vítrea de NR e PP.

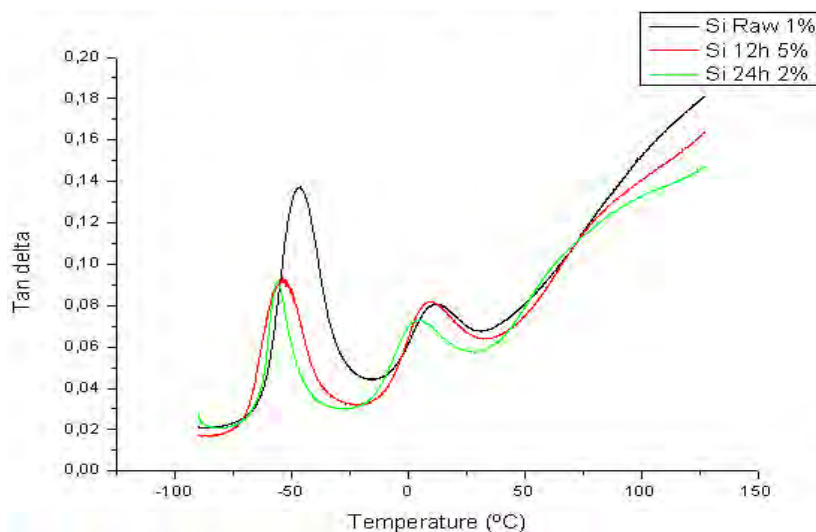


Figura 2. Termogramas de Análise Dinâmico Mecânica (DMA) de TPVs com diferentes conteúdos de sílica

4. Conclusões

O valor é quase fixo para todas as composições a 163 °C. As nanopartículas de sílica não afetam o pico da temperatura de fusão (T_m) de TPVs.

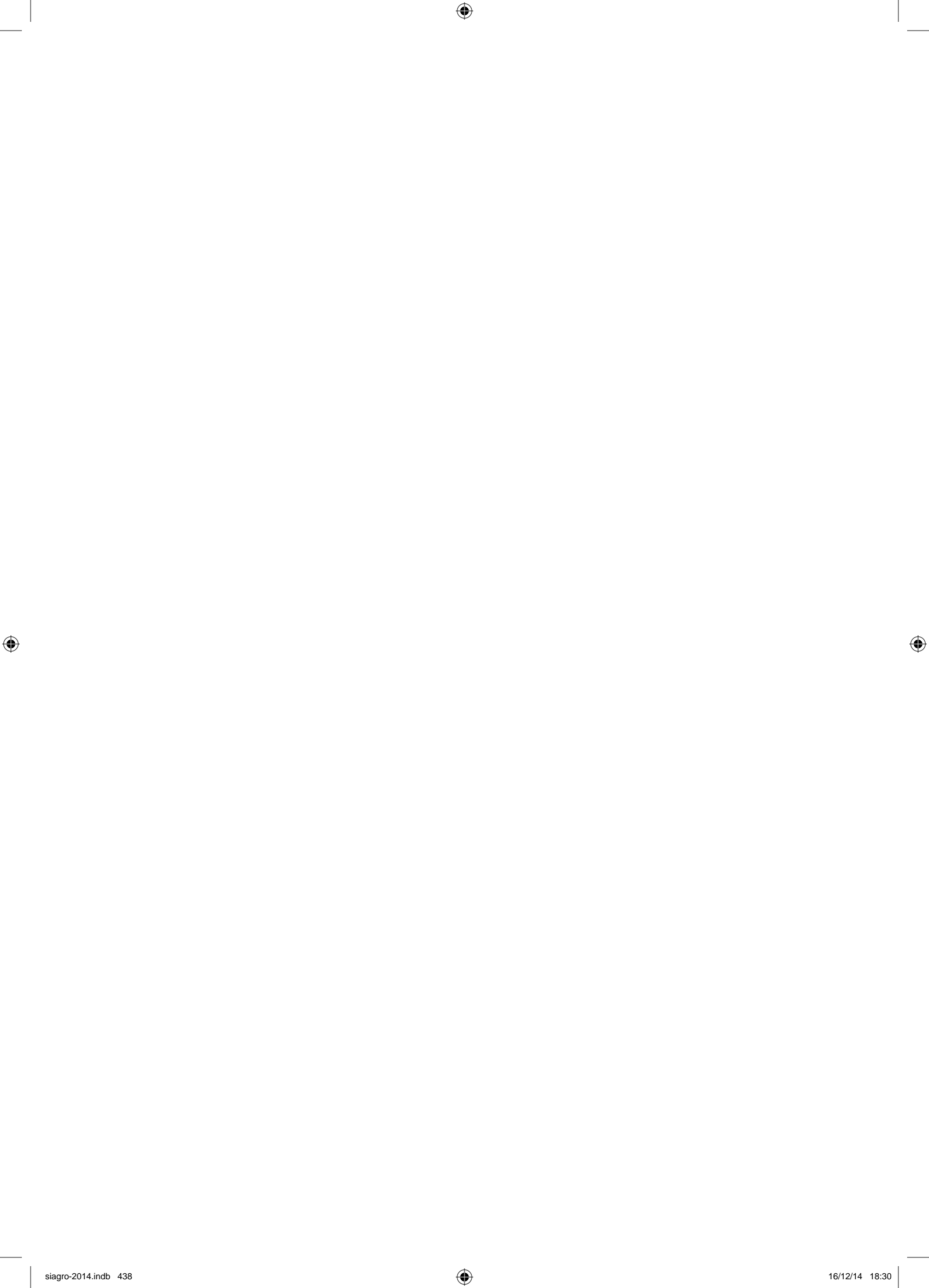
Foi evidenciado que todos os TPVs mostram a presença de dois picos correspondentes à temperatura de transição vítrea de NR e PP.

Agradecimentos

Agradecimentos a CAPES pela bolsa.

Referências

- INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION. ISO 18064: Thermoplastic elastomers – Nomenclature and abbreviated terms. London, 2003.
- FREEDONIA. World thermoplastic elastomers: industry study with forecast for 2017 & 2022. Study 3051. Cleveland, Ohio: Freedonia Group, 2013. In: <<http://www.freedoniagroup.com/brochure/30xx/3051smwe.pdf>>. Access in 03 mar. 2014.
- PAUL, D.R.; BUCKNALL, C.B. (Ed.). Polymer blends: performance. New York: John Wiley & Sons, 2000. 2 v.
- Rodgers, B. Rubber Compounding, 1st ed. New York: Marcel Dekker. 2004
- Song, S.; Wu, P.; Feng, J.; Ye, M.; Yang, Y. Influence of pre-shearing on the crystallization of an impact-resistant polypropylene copolymer. *Polymer*, 2009, 50, 286-295.
- Chatterjee K, Naskar K. Study on Characterization and Properties of Nanosilica-Filled Thermoplastic Vulcanizates. *Polymer engineering and science*. 2008;48: 1077–1084.
- J. Patel, M. Maiti, K. Naskar, and A.K. Bhowmick, *Polym. Compos.*, 14, 515 (2006).





SÍNTESE POR COPRECIPITAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS DE HIDROXIAPATITA E ÓXIDO CÚPRICO PARA APLICAÇÃO NO AGRONEGÓCIO

L.S. Cruz¹, C.R. Sciena¹, D.S. Correa², E.C. Paris²

(1) Universidade Federal de São Carlos, UFSCar, Rodovia Washington Luiz, Km 235, 13565-905, São Carlos, SP, lilian.cruz@gmail.com, carsciencia@gmail.com

(2) Embrapa Instrumentação, Rua Quinze de Novembro, 1452, 13560-970, São Carlos, SP, daniel.correa@embrapa.br, elaine.paris@embrapa.br

Resumo: A aplicação dos nanomateriais em diferentes áreas é justificada pela alta relação área- volume, a qual lhes confere propriedades únicas. Tendo em vista o vasto campo de aplicação dos materiais nanoparticulados, este trabalho teve por objetivo desenvolver metodologias de síntese de nanocompostos de óxido cúprico e de hidroxiapatita, pois é sabido que os mesmos apresentam um elevado potencial de aplicabilidade pelo setor de agronegócios. O método usado nesta pesquisa foi por coprecipitação química, por ser simples, relativamente rápido e de baixo custo. Por esta metodologia, foi possível sintetizar nanopartículas de hidroxiapatita e de óxido cúprico, com alta pureza e diâmetros em torno de 12 nm.

Palavras-chave: coprecipitação, nanopartículas, hidroxiapatita, óxido cúprico.

SYNTHESIS BY COPRECIPITATION OF HYDROXYAPATITE AND CUPRIC OXIDE NANOPARTICLES FOR AGRIBUSINES APPLICATIONS.

Abstract: The applications of the nanomaterials in different areas are justified by the high area-volume relationship, which confers unique properties. In view of the vast camp of nanoparticulated materials applications, this work had the objective to develop synthesis methodologies of nanocompounds of cupric oxide and hydroxyapatite, because is known that the same present an elevated applicability potential by the agribusiness. The method used in this research was wet coprecipitation for being simple, fast and inexpensive. By this methodology was possible to synthesize hydroxyapatite and cupric oxide nanoparticles with high purity and diameters about 12 nm.

Keywords: coprecipitation, nanoparticles, hydroxyapatite, cupric oxide.

1. Introdução

A nanotecnologia é um ramo responsável pelo desenvolvimento de produtos e processos com base nos conhecimentos adquiridos pela nanociência, a qual estuda materiais que apresentam tamanhos de 1-100 nm com diferentes morfologias e com características inovadoras, diretamente ligadas a esta escala nanoscópica. As propriedades físicas e químicas únicas desses materiais estão relacionadas à alta relação superfície-volume, quando comparada ao tamanho micro ou macroscópico. Os nanomateriais têm sido amplamente aplicados em: medicamentos, células solares, purificação de água, catalisadores farmacêuticos, sensores, etc. (Suleiman *et al.* 2013).

No setor do agronegócio há, atualmente, uma gama extensa de estudos em nanotecnologia como, por exemplo, o desenvolvimento de sensores aplicados na detecção de contaminantes e patógenos e, no controle de qualidade de alimentos, bebidas, solo e água. Há estudos, também, de desenvolvimento de sistemas de transferência de genes baseados em nanopartículas, nanocápsulas e nanotubos. Outro campo em expansão é o desenvolvimento de superfícies funcionais, revestimentos comestíveis e embalagens ativas; de sistemas nanoparticulados e lipossomais para a liberação sustentada de insumos agrícolas (fertilizantes, herbicidas, inseticidas, fungicidas) e veterinários (vacinas e fármacos); além do desenvolvimento de nanocompósitos empregados na remediação de águas, solos e efluentes. (<https://www.embrapa.br/busca-de-noticias/-/noticia/1975958/nanotecnologia-verde-provoca-revolucao-sustentavel-na-agricultura>).

Este trabalho visa sínteses rápidas, de baixo custo e alto rendimento de nanopartículas de óxido cúprico (CuO) e hidroxiapatita (HAP) (Shaporev, *et al.* 2007), que podem, posteriormente, serem aplicadas no setor do agronegócio.

O CuO é um semicondutor do tipo p, que atua como dissipador de elétrons fotogerados, com energia de banda *gap* de 1,2 a 1,5 eV, podendo ser excitado por radiação solar (Nezamzadeh-Ejhi e Hushmandrad, 2013). Devido a estas propriedades, este material tem sido estudado para uma extensa gama de aplicações tais como fotocatalise heterogênea, baterias de íons-lítio, células solares, disjuntores óticos, sensores, agentes bactericidas, antifúngicos, entre outros (Yu, Zhang *et al.*, 2011; Ben-Moshe, Dror *et al.*, 2012; Abbas, Hussain *et al.*, 2013).

Dentro da linha de sensores, Huo e colaboradores desenvolveram um compósito constituído por nanofios de CuO e nanotubos de carbono para a detecção de pesticidas organofosfatados (Huo, Li *et al.*).

Na literatura, encontram-se diversas metodologias de síntese de nanopartículas de CuO de vários tamanhos e formas, dentre estas destacam-se: irradiação de ultrassom (Perelshtein, Applerot *et al.*, 2009), a precipitação química (Garcia, Solsona *et al.*, 2006), o método sol-gel (Pandiyarajan, Udayabhaskar *et al.*), a síntese hidrotermal (Garcia, Solsona *et al.*, 2006) e a síntese assistida por micro-ondas (Volanti, Keyson *et al.*, 2008). Dentre estas técnicas, a coprecipitação química se destaca pela simplicidade, rapidez e controle do tamanho de partículas, sendo por este motivo de interesse no presente projeto. A síntese pelo método de coprecipitação consiste basicamente numa reação química entre o precursor e o mineralizante (uma base), sob aquecimento e agitação.

A hidroxiapatita (HAP) é um material biocerâmico encontrado na natureza nas formas hexagonais e monoclínicas de composição química $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, pertencente à família das apatitas de cálcio (Posner, 1969). A HAP também vem sendo estudada para aplicações em catálise, devido à incomum propriedade de possuir sítios ácidos, representados pelos cátions Ca^{2+} , e sítios básicos, representados pelos ânions PO_4^{3-} , em uma única cela da estrutura cristalina (Costa *et al.*, 2009).

A HAP possui uma estrutura que permite facilmente substituições isomorfas que podem alterar os parâmetros de rede, a cristalinidade, a dimensão dos cristais, a estabilidade e a sua solubilidade. As hidroxilas podem ser substituídas por carbonatos, fluoretos e cloretos; os grupos fosfatados por carbonatos e vanadatos, o Ca^{2+} por cátions metálicos como o Pb^{+2} , Cd^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Sr^{2+} , Co^{2+} , Fe^{2+} , etc (Hench, 1993). A presença de cátions e ânions incorporados, ou não, à estrutura cristalina da HAP pode estabilizar ou desestabilizar diferentes fases de fosfato de cálcio durante os processos de nucleação e crescimento do cristal. Das diversas substituições iônicas possíveis na estrutura da HAP, a de maior relevância é a de grupos aniônicos pelo íon carbonato (CO_3^{2-}) que provoca mudanças na morfologia, solubilidade, deformação, tamanho do cristal e nos parâmetros de rede da cela unitária (Costa *et al.*, 2009).

Santos (2013) apresentou um estudo sobre a solubilidade das hidroxiapatitas com intuito de utilização da mesma como fonte de fósforo para o solo.

Dessa maneira, verifica-se que sólidos nanoparticulados de CuO e HAP, podem compreender diferentes aplicações no agronegócio, mas para isto, faz-se necessário o desenvolvimento de métodos de síntese que permitam o controle do tamanho e forma das partículas e que apresentem baixo custo, a fim de que a produção seja economicamente viável.

2. Materiais e Métodos

2.1. Síntese de CuO

O método de síntese utilizado nesta pesquisa baseou-se no trabalho do pesquisador (Zhu, Li *et al.*, 2004). Para isto, 0,02 M de acetato de cobre e 1 mL de ácido acético glacial foram adicionados em 300 mL de água miliQ num balão de fundo redondo equipado com um dispositivo de refluxo. Adicionou-se, em seguida, o acetato de cobre. Após a temperatura alcançar 100°C, 0,8 g de NaOH foi adicionado ao meio reacional, com agitação vigorosa, até o pH do meio reacional atingir 6-7, quando uma grande quantidade de precipitado preto foi produzido simultaneamente. Depois de ser arrefecido até a temperatura ambiente, o precipitado foi centrifugado, lavado uma vez com água destilada, duas vezes com etanol absoluto e seco em estufa à 100°C.

2.2. Síntese de Hidroxiapatita

Foram preparadas soluções de nitrato de cálcio ($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$) e de fosfato ácido de amônio ($(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$) em concentrações estequiométricas para produção da HAP. A seguir, a segunda solução foi gotejada lentamente na primeira sob fluxo de nitrogênio (N_2) e pH 11, ajustado com hidróxido de amônio (NH_4OH). Assim, foi obtida uma suspensão branca. Esta foi lavada com água deionizada e centrifugada até obter o produto a pH neutro. Em seguida, seca em estufa de circulação a 60°C.

2.3. Caracterização

Por microscopia eletrônica de varredura com fonte de emissão de campo (MEV-FEG) foi possível determinar a forma, tamanho e distribuição das nanopartículas. O equipamento usado nessa análise foi um JEOL JMS 6701F. Para isto, cerca de 1 mg das amostras foram dispersas em 10 mL de acetona e 5 µL dessa dispersão foi gotejada sobre o porta amostras recobertos com tinta carbono.

A cristalinidade do material, pureza e estrutura cristalina das partículas de CuO e HAP foram determinadas pela técnica de difração de raios X. O equipamento utilizado foi o difratômetro de raios X Shimadzu modelo XRD-6000. Depois de desaglomerado, o precipitado em forma de pó, foi colocado num porta amostras e seguiu para o difratograma. A faixa utilizada para esta análise foi varredura 2θ de 10 a 80° com radiação Cu K α , empregando-se 30 kV e 30 mA em modo contínuo com velocidade de 1° min⁻¹.

3. Resultados e Discussão

A fim de verificar a formação de fases dos compostos sintetizados e a estequiometria dos materiais em uma ordem a média e longa distância no retículo cristalino, as nanopartículas de CuO e HAP foram caracterizadas por difração de raios X. Para a avaliação do tamanho, forma e distribuição das nanopartículas obtidas foi realizada microscopia eletrônica, cujas imagens possibilitaram a contagem do diâmetro médio de partículas para verificação do comportamento de distribuição das mesmas.

Na Figura 1 estão ilustrados os resultados obtidos para as nanopartículas do CuO sintetizadas. A partir do difratograma apresentado na Figura 1a) pode-se observar que há formação de somente uma fase cristalina, a estrutura monoclinica do CuO, segundo a base de dados, Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS) nº 01-080-1268 para a condição de síntese empregada. Através da análise das figuras 1b) e 1c) verifica-se que houve a formação de nanopartículas com formato indeterminado, dispersas e com tamanhos em torno de 10 nm.

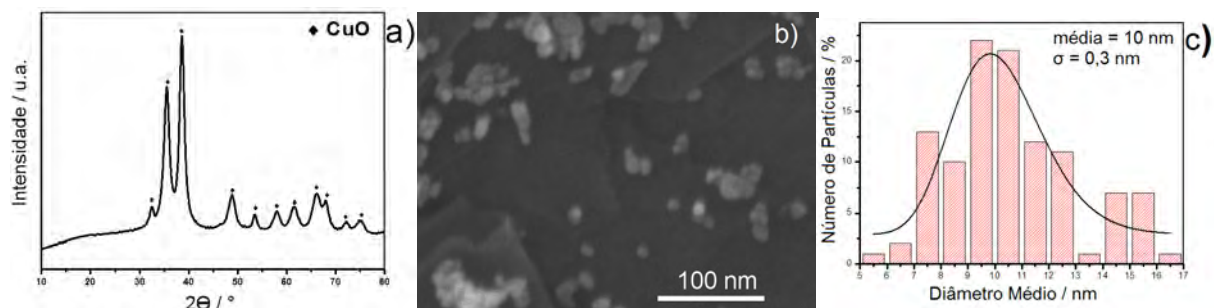
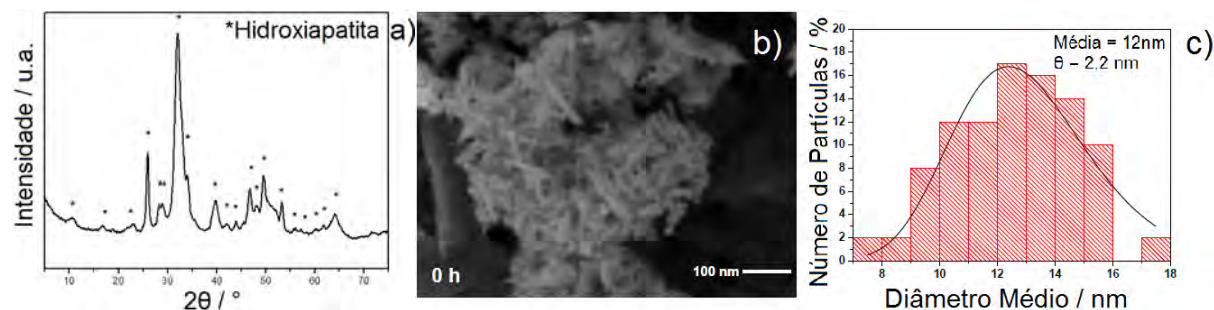


Figura 1. a) Difratograma de raios X da amostra de CuO; b) Imagens obtidas MEV-FEG da amostra de CuO; c) Histogramas com a distribuição dos tamanhos das partículas.

A partir da caracterização do composto por Raios X (Figura 2a) pode-se observar que houve a formação da hidroxiapatita de estrutura hexagonal sem a presença de fases secundárias. Nas imagens obtidas por microscopia eletrônica (Figura 2b) observa-se a morfologia do tipo bastonete e o diâmetro médio de 12 nm (Figura 2c).



- EMBRAPA RECURSOS GENÉTICOS E BIOTECNOLOGIA. Nanotecnologia verde provoca revolução sustentável na agricultura. Embrapa. 2014. Disponível em: <<https://www.embrapa.br/busca-de-noticias/-/noticia/1975958/nanotecnologia-verde-provoca-revolucao-sustentavel-na-agricultura>> Acesso em: 10 Setembro 2014.
- GARCIA, T., B. SOLSONA, et al. Naphthalene total oxidation over metal oxide catalysts. *Applied Catalysis B-Environmental*, v.66, n.1-2, Jun, p.92-99. 2006.
- HENCH, L.L., WILSON, J., Introduction to Bioceramics. 1 ed. 1993, Singapore: Word Scientific 389.
- HUO, D. Q., Q. LI, et al. A highly efficient organophosphorus pesticides sensor based on CuO nanowires-SWCNTs hybrid nanocomposite. *Sensors and Actuators B-Chemical*, v.199, Aug, p.410-417.
- MOHAMMED SULEIMAN, M. M., AMJAD HUSSEIN, BELKHEIR HAMMOUTI, TAIBI B. HADDA, ISMAIL WARAD. Copper(II)-Oxide Nanostructures: Synthesis, Characterizations and their Applications-Review. *Journal of Materials and Environmental Science*, v. 4(5), p.792-797. 2013.
- NEZAMZADEH-EJHIEH, A. E S. HUSHMANDRAD. Solar photodecolorization of methylene blue by CuO/X zeolite as a heterogeneous catalyst. *Applied Catalysis a-General*, v.388, n.1-2, Nov 20, p.149-159. 2013.
- PANDIYARAJAN, T., R. UDAYABHASKAR, et al. Synthesis and concentration dependent antibacterial activities of CuO nanoflakes. *Materials Science & Engineering C-Materials for Biological Applications*, v.33, n.4, May, p.2020-2024.
- PERELSHTEIN, I., G. APPLEROT, et al. CuO-cotton nanocomposite: Formation, morphology, and antibacterial activity. *Surface & Coatings Technology*, v.204, n.1-2, Sep, p.54-57. 2009.
- POSNER, A.S., Crystal chemistry of bone mineral. *Physiol. Rev.*, 1969. 49(4): p. 760-792.
- SANTOS, M.F. Sistemas baseados em amido termoplástico: pectina contendo hidroxiapatita nanoestruturada visando liberação de fósforo em meio aquoso. 2013. 65f. Dissertação de Mestrado - Universidade Federal de São Carlos, São Carlos. 2013.
- SHAPOREV, A. S., V. K. IVANOV, et al. Microwave-assisted hydrothermal synthesis and photocatalytic activity of ZnO. *Inorganic Materials*, v.43, n.1, Jan, p.35-39. 2007.
- VOLANTI, D. P., D. KEYSON, et al. Synthesis and characterization of CuO flower-nanostructure processing by a domestic hydrothermal microwave. *Journal of Alloys and Compounds*, v.459, n.1-2, Jul, p.537-542. 2008.
- YU, Q. C., S. C. ZHANG, et al. Dispersion of copper oxide supported on gamma-alumina and its sulfation properties. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, v.21, n.12, Dec, p.2644-2648. 2011.
- ZHU, J. W., D. LI, et al. Highly dispersed CuO nanoparticles prepared by a novel quick-precipitation method. *Materials Letters*, v.58, n.26, Oct, p.3324-3327. 2004.



ESTUDO DA LIBERAÇÃO CONTROLADA DE UREIA USANDO POLIURETANA

R. Bortoletto-Santos¹, W.L. Polito¹, C. Ribeiro²

(1) Instituto de Química de São Carlos, IQSC/USP, Avenida Trabalhador São-Carlense, 400, 13566-590, São Carlos, SP, ricbortolettosantos@hotmail.com, wlpolito@iqsc.usp.br

(2) Embrapa Instrumentação, Rua 15 de Novembro, 1452, 13560-970, São Carlos, SP, caue.ribeiro@embrapa.br

Resumo: O crescimento da população mundial tem como consequência direta a busca cada vez maior de uma agricultura altamente produtiva e sustentável. Isto requer uso de nutrientes de modo que haja proporcionalidade entre a aplicação e a demanda de fertilizantes. Assim, surge uma crescente busca por materiais de revestimento, para que, ao serem aplicados sobre a superfície de sólidos, controlem a liberação de espécies fertilizantes. Uma das mais importantes aplicações de materiais revestidos na agricultura consiste no revestimento ou encapsulamento da ureia. Este insumo mineral é útil devido ao seu elevado conteúdo de nitrogênio (entre 44 a 46 % em massa). Porém, tem-se uma desvantagem devido às perdas por volatilização e por lixiviação, levando a uma perda que chega a 50%. Assim, este trabalho tem como finalidade desenvolver e avaliar novos sistemas de revestimentos poliméricos, a partir de poliuretanas (PU), para liberação controlada de ureia. O trabalho foi dividido na preparação/caracterização dos materiais para revestimento, tendo por base polióis derivados do óleo de mamona e óleo de soja; e na execução dos ensaios de liberação em água para verificar a influência do revestimento na taxa de liberação. A partir dos ensaios de liberação nota-se que o aumento da porcentagem de polímero, retarda a taxa de liberação da ureia, visto que ensaios utilizando 4,5% estendem a liberação por até 40 dias. Também, pode-se observar que materiais provenientes de óleo de mamona apresentam melhor retenção.

Palavras-chave: poliuretanas, liberação controlada de fertilizantes, óleo de soja, óleo de mamona.

STUDY CONTROLLED RELEASE OF UREA USING POLYURETHANE

Abstract: The world population growth implies increasingly seeking a highly productive and sustainable agriculture. This requires use of nutrients so that there is proportionality between the application and fertilizer demand. Thus, comes a growing search for coating materials, when applied on the surface of solids, control release fertilizer species. So, it reduces the amounts used in soil and plants, with a major impact on reducing costs and undesirable drift effects and excesses in the applications, making it the most economical and environmentally sustainable practical agricultural. One of the most important applications of coating materials in agriculture consists on coating or encapsulation of urea. This mineral input is useful because of its high nitrogen content. However, it has a disadvantage due to losses by volatilization and lixiviation (about 17 to 50%), leading to a loss that reaches 50 % when comparing to the urea coated with the uncoated material. This study focus to develop and evaluate new systems of polymeric coatings using polyurethane for controlled release urea. The experimental procedures was divided into preparation of materials for coating, using as the base of polyols derived from castor oil and soybean oil; characterization of the prepared materials; execution of release tests in water to verify the percentage of PU interference in the release rate. From the release assays, we note that increasing the percentage of polymer slows the release rate of urea, whereas tests using 4.5% extend the release for up to 40 days. Also, it can be seen that polyols containing materials based on castor oil have better retention when compared to soybean oil.

Keywords: polyurethanes, controlled release fertilizer, soybean oil, castor oil.

1. Introdução

O crescimento da população mundial implica na busca cada vez maior de uma agricultura altamente produtiva, de modo que há proporcionalidade com o uso de fertilizantes. Nesse contexto, é importante o desenvolvimento de tecnologias de controle dessas substâncias no ambiente, visando um aumento de sua eficiência, redução de custos na aplicação e minimização de impactos ambientais e perdas por lixiviação e deriva.

Assim, na reposição de nitrogênio (N), a ureia é um fertilizante que atende aos mais diversos requisitos, devido a sua fácil assimilação e fácil solubilização. Além de ser bastante efetivo para a produção de grãos (MANZATTO; FREITAS; PERES, 2002). Assim, justificam-se muito os recentes desenvolvimentos de atividades de P&D focalizando o tema “materiais de revestimento” (coatings) abrangendo a seleção e escolha de membranas de materiais para fertilizantes (LIAO et al., 2001; SUN et al., 2005).

Como alternativas possíveis, polímeros são usualmente empregados como materiais de revestimentos de fertilizantes, de modo que ao serem aplicados sobre os grânulos, formam filmes, protegendo-o, já que, sem essa membrana (usualmente semipermeável e com controle de permeabilidade), estariam sujeitos a fenômenos de hidrólise e/ou hidratação das espécies químicas iônicas ou moleculares. Dessa forma, os efeitos protetivos decorrentes da membrana induzem maior resistência à solubilização (ou hidrólise, como no caso da ureia). As Figuras 1 e 2 ilustram com mais detalhes a dissolução controlada de nutrientes.

Adicionalmente, deve-se ressaltar que o uso de biomateriais (oriundos da biomassa vegetal) introduz um fator de biodegradabilidade que favorece a decomposição do filme de revestimento pelos micro-organismos do solo. Além, de se utilizar materiais funcionalmente ativos, que são aplicados como aditivos os quais, de alguma forma, agem no controle da formação do filme e/ou desempenham um papel relevante do ponto de vista reológico, evitando perdas de processamento, principalmente na aplicação do polímero.

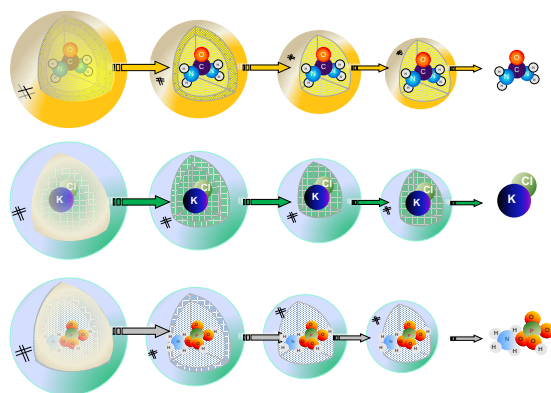


Figura 1. Detalhamento dos sistemas de nutrientes revestidos.

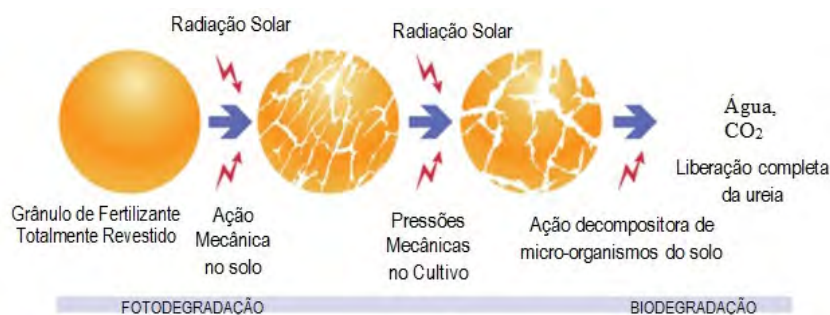


Figura 2. Decomposição de fertilizante revestido: modelo de liberação de espécies nutrientes. Fonte: TRENKEL, M.E. Slow-and Controlled-Release and Stabilized Fertilizers. An Option for Enhancing Nutrients use Efficiency in Agriculture. IFA. Paris, France, 2010. 159p.

2. Materiais e Métodos

Foram propostos acessórios e experimentos visando avaliar a liberação de ureia, principalmente, com o objetivo de controlar os conteúdos de íons amônio liberados a partir da ureia revestida com PUs. Para isso, foram preparados materiais para revestimento, tendo por base polióis derivados do óleo de mamona (1,5; 3; 4,5; 6; 7,5; 9% de PU em massa de ureia) e óleo de soja (2; 4,5; 7,5% de PU em massa de ureia). Ressaltando que nos materiais provenientes do óleo de soja, foram incorporados em sua matriz, como aditivos, sulfato de bário e enxofre.

Após o preparo, os grânulos revestidos foram caracterizados utilizando Espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FTIR) e Microscopia eletrônica de varredura (MEV). Por fim, executaram-se os ensaios de liberação em água, a fim de verificar a influência da porcentagem de PU na taxa de liberação.

Os ensaios de liberação foram conduzidos em béquer de 250 mL, tendo imerso um béquer menor contendo o material sob estudo, com agitação constante e temperatura ambiente (BORTOLETTO-SANTOS; RIBEIRO, 2014). Os resultados foram analisados por meio de Espectrometria UV-Vis, empregando o reagente de Ehrlich.

3. Resultados e Discussão

Inicialmente, com o auxílio do FTIR, fez-se a caracterização do óleo vegetal e do MDI, antes da reação, e em conjunto, fez-se, também, o FTIR do filme PU obtido, visando confirmar a reação de policondensação uretana, como mostrado na Figura 3.

De acordo com a Figura 3, destacam-se duas regiões no espectro que estão ligadas a formação da ligação uretana. A primeira região é na faixa de 2250 cm^{-1} , onde se observa no MDI uma banca característica de grupo NCO, e a segunda região se refere a larga banca associada a ligação OH. Essas bandas estão intimamente

ligadas aos sítios reacionais para formação do polímero, e a partir do espectro do filme resultante da reação entre o óleo vegetal e o MDI, pode-se afirmar a formação da ligação uretana. Isso devido a ausência de ambas as bandas citadas acima no filme, ou seja, ao reagir os grupamentos NCOs (proveniente do MDI) com os grupos OHs do óleo, ocorreu a formação da ligação uretana e, conseqüentemente, o desaparecimento dessas bandas. Assim, como surgimento de uma banda em 3319 cm⁻¹, característica de estiramento da ligação N-H amínico.

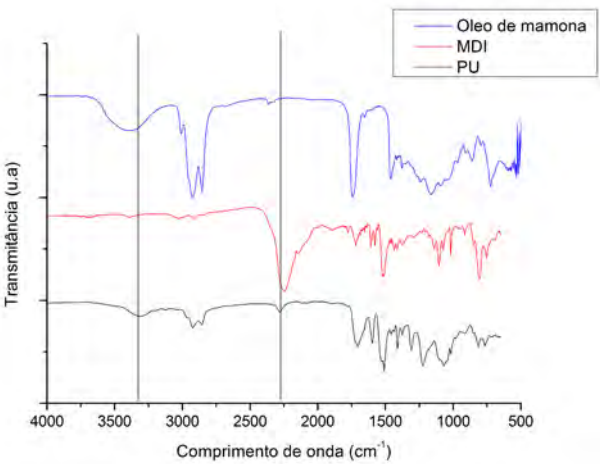


Figura 3. FTIR dos reagentes empregados para formação da poliuretana e do produto final.

Tabela 1. Principais bandas de FTIR para poliuretanas.

Frequência (cm ⁻¹)	Grupo Funcional	Modo Vibracional
3319	-N-H Amínico	Estiramento
2929	-C-H olefínico	Estiramento Assimétrico
2857	-C-H (olefínico)	Estiramento Simétrico
2274	-N=C=O isocianato	Estiramento assimétrico
1713	-C=O carbonila	Estiramento assimétrico
1618	-C-C (Aromático)	Estiramento Simétrico
1598	-C-C (Aromático)	Estiramento Simétrico
1535	-C-N + N-H (Isocianato)	Deformação angular “wagging”
1223	-C-O-C (Éster)	Estiramento Assimétrico
1065	-C-O-C (Éster)	Estiramento Simétrico

Dessa maneira, com a formação do polímero, deu-se início ao revestimento dos grânulos de ureia, como apresentado na Figura 4.



Figura 4. Ureia sem revestimento e após revestimento com PU, respectivamente.

Após preparo dos grânulos revestidos, estudou-se a dispersão dos aditivos presentes na PU de soja. Os resultados foram obtidos através de MEV (equipamento JSM-6510-JEOL), como apresentado na figura a seguir.

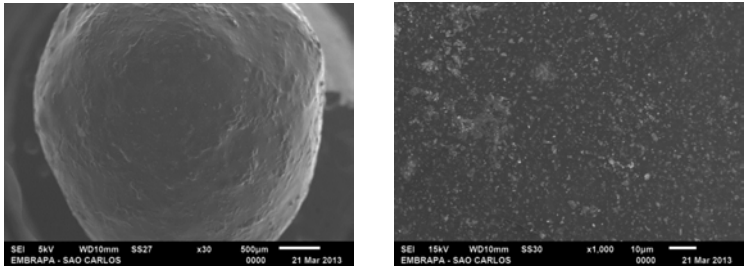


Figura 5. Imagens de microscopia eletrônica de varredura da ureia revestida com aditivos.

A partir da Figura 5, nota-se que os aditivos incorporados estão dispersos no filme de forma homogênea, conferindo ao material melhores condições de liberação, visto que o sulfato de bário apresenta maior solubilidade que o filme, de modo a se solubilizar primeiro, gerando poros.

A Figura 6 apresenta os valores de liberação da ureia em água para diferentes porcentagens de revestimento. Os resultados mostram que a variação no teor de revestimento tem correlação direta com o perfil de liberação. Também, deve-se notar que, para todos os materiais, a quantidade de ureia liberada foi acima de 90%, e o comportamento somente estabilizou acima de 200 horas em todos os casos, caracterizando um comportamento de liberação controlada.

Outro fator importante há se observar é o perfil de liberação de revestimentos contendo 4,5%, que se estendeu por até 40 dias. Além de que matérias à base de mamona (3%) possuem mesma característica de liberação, quando comparados, aos materiais com revestimento de 7,5% (base óleo de soja), evidenciando que revestimentos PU à base de mamona apresentam melhores condições de retenção/liberação de macronutrientes.

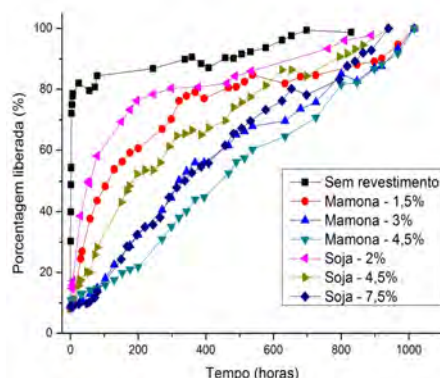


Figura 6. Estudo da liberação de ureia em água.

4. Conclusões

Os ensaios de liberação revelaram que a porcentagem de PU altera a liberação de ureia, de modo que o aumento da quantidade de PU no revestimento reduz a taxa de liberação, devido à barreira difusional para saída do fertilizante. E esse retardo na liberação pode atingir até 40 dias, enquanto o material sem revestimento tem sua liberação total em poucas horas.

Também, pode-se concluir que materiais contendo PUs proveniente de polióis à base de óleo de mamona apresentam melhor retenção do que PUs de óleo de soja.

Agradecimentos

Os autores agradecem à Embrapa - Rede Agronano e ao CNPq pelo apoio concedido.

Referências

- BORTOLETTO-SANTOS, R.; RIBEIRO, C. Estudo da liberação controlada do herbicida ametrina em compósitos à base de PVA-carvão ativado. *Química Nova*, v. 37, n. 7, p. 1118-1121, 2014.
- LIAO, Z. W.; LIU, K. X.; WANG, D. H. Developing controlled release fertilizer with chinese characteristics. *Review of China Agricultural Science and Technology*, n. 3, p. 71-75, 2001.
- MANZATTO, C. V.; FREITAS, E.; PERES, J. R. R. *Uso Agrícola dos Solos Brasileiros*. 1st ed. Embrapa Solos: Rio de Janeiro, 2002. 175p.
- SUN, K. J.; LU, Q. M.; MAO, X. Y.; LIAO, Z. W. Release-controlling complex material's capability, fertilizer efficiency and coating characteristics. *Acta Pedologica Sinica*, n. 42, p. 127-133, 2005.
- TRENKEL, M. E. *Slow and controlled-release and stabilized fertilizers. An option for enhancing nutrients use efficiency in agriculture*. IFA. Paris, France, 2010. 159p.



DESENVOLVIMENTO DE NANOCOMPÓSITOS APLICADOS À ADMINISTRAÇÃO LENTA/ CONTROLADA DE NUTRIENTES

A. Bortolin¹, F.A. Aouada², A.T.R. Serafim¹, L.H.C. Mattoso¹, C. Ribeiro¹

(1) Embrapa Instrumentação, Rua XV de Novembro, 1452, 13560-970, São Carlos, SP, drielb@hotmail.com, <sera.adr@gmail.com>, luiz.mattoso@embrapa.br, caue.ribeiro@embrapa.br

(2) Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, UNESP, Avenida Brasil, 56, 15385-000, Ilha Solteira, SP, 15385-000, <fauze@dfq.feis.unesp.br>

Resumo: Foram desenvolvidos materiais nanocompósitos baseados em hidrogéis de poliacrilamida (PAAm) e metilcelulose (MC) reforçados com montmorilonita (MMt), submetendo os materiais a processo subsequente de hidrólise, e avaliando seu potencial para o carregamento e liberação lenta de nutrientes agrícolas. O material hidrolisado obteve excelentes resultados de intumescimento, cerca de até cinco vezes superiores que os comumente encontrados na literatura, e apresentou alta capacidade de carregamento ureia. Por fim, a estrutura do nanocompósito se mostrou essencial para o controle da liberação das fontes de nutrientes, sendo que o teor de MMt no material controlou a quantidade total carregada e a cinética de liberação para o meio. A presença do argilomineral no nanocompósito se mostrou um fator determinante para a viabilidade de sua aplicação, pois aumenta a capacidade de carregamento para fontes de nutrientes, contribuindo ainda de maneira significativa para a diminuição do custo final. Os resultados obtidos mostraram que os nanocompósitos obtidos são potencialmente aplicáveis em sistemas agrícolas como veículo carreador de nutrientes.

Palavras-chave: hidrogéis nanoestruturados, liberação controlada de nutrientes, ureia.

DEVELOPMENT OF NANOCOMPOSITES APPLIED TO SLOW/CONTROLLED RELEASE OF NUTRIENTS

Abstract: Nanocomposites were developed based on polyacrylamide hydrogels (PAAm) and methylcellulose (MC) reinforced with montmorillonite (MMT), undergoing the materials to subsequent hydrolysis process and evaluating their loading and potential for slow release of agricultural nutrients. The hydrolyzed material obtained excellent results in terms of swelling degree, about five times higher than hydrogels commonly found in the literature and presented high loading capacity urea values. Finally, it was shown that the nanocomposites structure played a key role to control the release of nutrient sources, whereas the MMT content in the material controlled the total amount charged and reduced the release kinetics of nutrient for solution. The presence of MMT in the nanocomposite was shown as a decisive factor for the application viability, due improved loading capacity for nutrient, also contributing significantly to the reduction of the final price of material. The results showed that nanocomposites are potentially applicable in agricultural systems as a carrier of nutrients sources.

Keywords: nanostructured hydrogels, controlled release of nutrients, urea.

1. Introdução

A aplicação de fertilizantes é um dos processos críticos para o sucesso da produção agrícola. Neste processo, é necessário levar em conta o fornecimento equilibrado de elementos necessários para um bom desenvolvimento dos cultivos, proporcionando assim uma agricultura sustentável e economicamente viável. A disponibilidade de água e nutrientes no solo é um fator importantíssimo para o crescimento, aumento de produtividade e qualidade de plantas e cultivos, porém a maior parte desses elementos são perdidos por lixiviação, volatilização, entre outros (WU & LIU, 2008). Ainda, o risco de aplicações mal planejadas de fertilizantes tornarem-se fonte de problemas ambientais bem conhecidos: o excesso de fontes de nitrogênio em água, por exemplo, pode levar à eutrofização de cursos d'água, causando outros impactos não esperados (DE VRIES et al., 2012). Portanto, uma parte reduzida desses elementos é de fato aproveitada pelas plantas, sendo necessário assim associar tecnologias que permitam reter determinados nutrientes quando aplicados, liberando-os em períodos críticos como os de baixa precipitação ou de alta insolação – como por exemplo materiais capazes de carregar nutrientes na sua estrutura. Além dos problemas relacionados à perda de nutrientes, há ainda o desafio de evitar que estas tecnologias se tornem contaminantes do solo, ou seja, qualquer alternativa de racionalização da aplicação de nutrientes não pode tornar-se em um novo problema ambiental. Assim, sistemas de liberação devem ser baseados em materiais biodegradáveis, facilmente incorporáveis ao solo e, preferencialmente, capazes de carregar quantidades elevadas da

fonte do nutriente de interesse, no intuito de minimizar custos. Estes desafios são os que se colocam para o projeto de novos sistemas eficientes para a aplicação de fertilizantes agrícolas. O objetivo deste trabalho foi estudar o comportamento de nanocompósitos baseados em hidrogéis de poliacrilamida (PAAm) e metilcelulose (MC) modificados com montmorilonita cálcica (MMt) em diferentes teores, observando-se as interações moleculares dos macro e micronutrientes com a estrutura do nanocompósito. Como macronutriente modelo, a ureia foi escolhida por sua necessidade em grande escala, e como micronutriente modelo, o boro por sua importância no período da germinação. Pretende-se que o conhecimento agregado no desenvolvimento deste novo sistema de liberação controlada possa ser estendido para outros micronutrientes essenciais, abrindo uma nova frente de aplicação de hidrogéis na agricultura brasileira.

2. Materiais e Métodos

A hidrofilicidade dos hidrogéis foi investigada a partir de medidas de grau de intumescimento (Q) em diferentes meios. O grau de intumescimento pode ser calculado como a razão entre a massa do hidrogel intumescido, e a massa do hidrogel seco (GUO et al. 2005). Os hidrogéis foram colocados diretamente em contato com água Milli-Q® e solução saturada de ureia e de ácido bórico. Os valores do grau de intumescimento foram monitorados em tempos pré-determinados, podendo-se assim acompanhar sua cinética de intumescimento. Para determinações de Q , os hidrogéis secos foram pesados em uma balança analítica e posteriormente colocados para intumescer em 100 mL de meio. A unidade adotada para Q neste trabalho é expressa por g/g (gramas de água por grama de hidrogel). O tratamento de hidrólise partiu-se dos hidrogéis secos em formato cilíndrico que foram colocados em uma solução de NaOH 0,5 mol L⁻¹ e deixados intumescer durante 18 horas em temperatura de 75°C em estufa. Os hidrogéis foram retirados da solução de hidróxido de sódio, lavados e colocados em água Milli-Q®, a qual foi trocada em tempos pré-determinados. Nesse processo, monitorou-se a variação de massa no hidrogel até 24 horas após serem retirados da solução de NaOH, permitindo-se assim o cálculo de intumescimento para os hidrogéis hidrolisados. A nomenclatura acima para os hidrogéis sintetizados nesse trabalho foi dada de acordo com a proporção de hidrogel e argilomineral utilizado na síntese do nanocompósito, ou seja, o nanocompósito (1:1) é o que contém 50,0% de MMt; o nanocompósito (2:1) contém 33,3% de MMt; o nanocompósito (3:1) contém 25,0% de MMt; o nanocompósito (4:1) contém 12,5% de MMt e por fim o hidrogel (1:0) que não contém nenhuma carga do argilomineral. Para os hidrogéis hidrolisados a nomenclatura adotada foi a mesma, porém seguida da sigla (Hd.), sendo assim o nanocompósito (1:1) hidrolisado é chamado de nanocompósito (1:1)Hd.

O modelo utilizado para a dessorção de ureia foi adaptado do proposto por (Jijun et al. 2011). para a avaliação da liberação lenta de fármacos, representado pela Figura 1. A dessorção de ureia foi testada em diferentes valores de pHs. Foi mantida agitação magnética constante externa ao recipiente contendo o hidrogel, garantindo dessa forma que o teor de nutriente medido no meio líquido fosse correspondente à difusão para o meio e não à ação mecânica do agitador. Foram coletadas aliquotas em diferentes intervalos de tempo pré-fixados, até o limite de 196 horas, pois testes iniciais demonstraram que após esse período não ocorreu mais a difusão do nutriente no meio, ou seja, a partir desse ponto pode-se dizer que o sistema está em equilíbrio. As medidas de dessorção foram realizadas em triplicata.

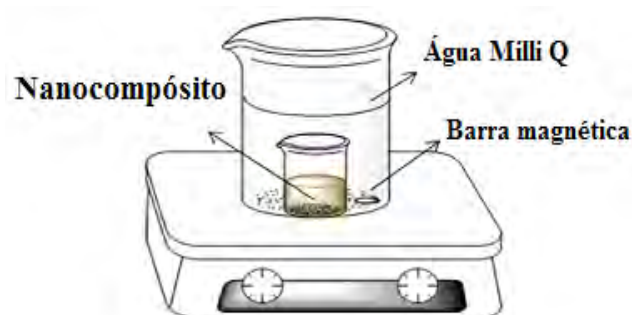


Figura 1. Sistema utilizado para retirar as aliquotas para as medidas de dessorção de ureia.

A determinação da concentração de ureia em solução foi feita por análise em espectrofotômetro de UV-visível, baseada em uma curva de calibração realizada antes das medidas, onde todas apresentaram valores de R^2 superiores a 0,99.

3. Resultados e Discussão

A Tabela 1 mostra o aumento do grau de intumescimento ocasionado pela hidrólise do hidrogel tanto em água quanto em solução saturada de ureia. O grau de intumescimento Q é a medida de quanto o hidrogel pode absorver água ou uma solução nutritiva, logo, quanto maior os valores de Q , melhor será o desempenho do material em uma aplicação agrícola. O aumento considerável nos valores de grau de intumescimento no equilíbrio (Q_{eq}) após a hidrólise se deve em sua maior parte pela conversão total ou parcial dos grupamentos amida por carboxílicos, conferindo assim, maior interação com água pelo hidrogel e também o grau de intumescimento no equilíbrio para os hidrogéis em solução saturada de ureia. Observa-se que o padrão de variação do grau de intumescimento

segue, para os materiais hidrolisados, o mesmo padrão observado para os não hidrolisados. Porém, na condição de intumescimento na presença de ureia, observa-se uma redução de uma ordem de grandeza nos valores totais, que indica que a ureia compete pelos mesmos sítios de adsorção que a água. Ainda, o caráter bidentado da ureia pode implicar em aumento da intercalação de cadeias separadas, influenciando mais na queda de Q_{eq} . Nesta condição, a presença do argilomineral mostrou tendência inversa à observada no intumescimento em água, aumentando o valor de Q_{eq} de acordo com o aumento da massa de argila no nanocompósito. Este fator provavelmente deve-se ao efeito de separação de cadeias promovido pelo argilomineral, que interfere na adsorção da ureia evitando que a sua presença compacte a estrutura do hidrogel. No entanto, novamente os mesmos sítios ativos são utilizados. Nota-se que os valores obtidos para o grau de intumescimento superam em cerca de 2 vezes os encontrados comercialmente, mesmo na condição de maior quantidade de argilomineral.

Tabela 1. Grau de intumescimento no equilíbrio antes e depois do processo de hidrólise.

Hidrogel	Q_{eq} sem hidrólise	Q_{eq} Hidrolisado	* Q_{eq} sem hidrólise	* Q_{eq} Hidrolisado
(1:1)	$45,8 \pm 1,7$	$2188,1 \pm 53,4$	$32,1 \pm 2,7$	$230,8 \pm 32,7$
(2:1)	$60,7 \pm 1,1$	$3241,4 \pm 150,2$	$41,9 \pm 0,1$	**
(3:1)	$62,3 \pm 1,0$	$3382,5 \pm 172,5$	$44,2 \pm 0,2$	$135,7 \pm 9,6$
(4:1)	$72,9 \pm 0,5$	$3300,3 \pm 128,0$	$47,1 \pm 2,7$	**
(1:0)	$90,1 \pm 1,7$	$5403,6 \pm 378,9$	$66,9 \pm 1,7$	$124,2 \pm 10,8$

*Intumescimento em solução saturada de ureia

** Não realizado nestas condições

Os nanocompósitos foram aplicados a testes de dessorção controlada de ureia em diferentes pHs (4, 7 e 9) foi feito inicialmente com os hidrogéis nanocompósitos (1:1), (3:1), (1:0) e com a ureia comercial granulada, ou seja, sem estar contida na estrutura do hidrogel. A presença do argilomineral faz com que o hidrogel dessorva o nutriente de maneira mais lenta, porém implica em redução na quantidade total carregada de ureia no material devido à forte interação argila-ureia. Consequentemente, quanto maior a concentração de argila no hidrogel mais lenta se faz a dessorção. Nota-se isto em todas as faixas de pH testadas, onde o hidrogel sem o argilomineral dessorve praticamente todo o nutriente em 24-48 horas. Já para os hidrogéis nanoestruturados, esses valores passam para aproximadamente 72 horas nos diferentes pHs. As curvas de dessorção controlada de ureia em função do tempo para os diferentes tipos de hidrogéis em diferentes valores de pH, mostram que a dessorção de ureia é bastante responsiva ao pH, pois tanto nas faixas de pH 4 e 9 notou-se uma maior dessorção do nutriente e menor influência da presença do argilomineral. Isso pode estar relacionado à necessidade de contraíons ou eletrólitos para promover a troca no sistema. Portanto, meios carregados ionicamente poderiam favorecer a liberação pela troca iônica ou por reações com a estrutura do hidrogel, como reações de hidrólise, possíveis em pH básico. Estes fenômenos precisam ser melhor investigados no futuro. Os valores de liberação no equilíbrio para os nanocompósitos sem o tratamento de hidrólise estão repostados na Tabela 2.

Tabela 2. Quantidade de ureia dessorvida (g de ureia por gramas de hidrogel seco) no equilíbrio para os diferentes tipos de hidrogéis não hidrolisados em diferentes pHs.

Hidrogel	pH 4	pH 7	pH 9
(1:1)	$13,5 \pm 1,0$	$10,2 \pm 0,3$	$12,5 \pm 0,3$
(3:1)	$19,4 \pm 0,9$	$15,8 \pm 0,7$	$20,9 \pm 0,6$
(1:0)	$23,2 \pm 0,2$	$15,1 \pm 0,7$	$24,0 \pm 1,9$

Quando se observa os testes de liberação para os nanocompósitos hidrolisados, observa-se uma mudança na tendência, onde o nanocompósito (1:1) passa a liberar maiores quantidades de uréia, que provavelmente está ligado ao fato que na matriz hidrolisada o argilomineral se encontra mais disperso no meio. Isto garante um maior carregamento de ureia e consequentemente um maior valor de liberação, que estão representados pela Tabela 3.

Tabela 3. Quantidade de ureia dessorvida (g de ureia por gramas de hidrogel seco) no equilíbrio, para os diferentes tipos de hidrogéis hidrolisados em diferentes pHs.

Hidrogel	pH 4	pH 7	pH 9
(1:1) Hd.	$51,5 \pm 4,8$	$74,2 \pm 5,6$	$86,9 \pm 1,0$
(3:1) Hd.	$45,0 \pm 0,6$	$59,2 \pm 6,8$	$61,4 \pm 1,8$
(1:0) Hd.	$37,7 \pm 5,2$	$48,5 \pm 7,3$	$55,0 \pm 4,0$

4. Conclusões

Os nanocompósitos sintetizados apresentaram excelentes propriedades de carregamento e liberação de macro e micronutriente, o que mostra grandes possibilidades em utilizar esses materiais em sistemas agrícolas como carregadores de nutrientes. O tratamento de hidrólise do material melhorou as propriedades de intumescimento devido a conversão de grupamentos amida a carboxílicos na estrutura do hidrogel e além disso esfoliou de

maneira mais efetiva o argilomineral na matriz do hidrogel. A presença de MMt associada a hidrólise do material, aumenta significativamente a capacidade de carregamento das soluções nutritivas pelos hidrogéis, além disso, o argilomineral atua como barreira efetiva para o controle de liberação, que retarda consideravelmente o processo de dessorção dos nutrientes para o meio e além disso contribui com a redução do custo final do produto.

Agradecimentos

Fapesp, CNPq, Capes, Finep, Embrapa instrumentação.

Referências

- DE VRIES, J. W.; GROENESTEINA, C. M. & DE BOERB, I.J.M. "Environmental consequences of processing manure to produce mineral fertilizer and bio-energy" J. ENVIRON. MANAGE. 102 : 173, 2012.
- GUO, M.; LIU, M.; ZHAN, F. & WU, L. "Preparation and properties of a slow-release membrane-encapsulated urea fertilizer with superabsorbent and moisture preservation". Ind. Eng. Chem. Res. 44 : 4206, 2005.
- FU, J.; WANG, X.; XU, L.; MENG, J.; WENG, Y.; LI, G.; HE, H. & TANG, X. "Preparation and in vitro–in vivo evaluation of double layer coated and matrix sustained release pellet formulations of diclofenac potassium". Int. J. Pharm. 406 : 84, 2011.
- WU, L. & LIU, M. "Preparation and properties of chitosan-coated NPK compound fertilizer with controlled-release and water-retention". Carbohydr. Polym. 72: 240, 2008.



CARACTERIZAÇÃO DO LÁTEX DO E DA BORRACHA NATURAL DO CLONE RRIM 600

S. Zenatti^{1,2}, R.M.B. Moreno², E.J. Scaloppi-Júnior³, P.S. Gonçalves⁴, L.H.C. Mattoso², M.A. Martins²

- (1) Universidade Federal de São Carlos, UFSCar, Rodovia Washington Luís, Km 235, SP 310, 13565-905, São Carlos, SP, suelen_zenatti@hotmail.com
- (2) Embrapa Instrumentação, Rua Quinze de Novembro, 1452, 13560-970, São Carlos, SP, rogeriobmoreno@gmail.com, luiz.mattoso@embrapa.br, maria-alice.martins@embrapa.br
- (3) Centro de Seringueira e Sistemas Agroflorestais, IAC, Rodovia Péricles Belini, km 121, 15500-970, Votuporanga, SP, scaloppi@iac.sp.gov.br
- (4) Instituto Agrônomo, IAC (EMBRAPA), Avenida Theodureto de Almeida Camargo, 1500, 13075-630, Campinas, SP, paulog@iac.sp.gov.br

Resumo: O objetivo deste trabalho foi avaliar a influência do período da coleta nas propriedades do látex e da borracha natural do clone RRIM 600 visando o desenvolvimento de novos materiais. A caracterização foi realizada através dos ensaios de teor de borracha seca, teor de sólidos totais, porcentagem de nitrogênio, cinzas, e extrato acetônico, distribuição do tamanho de partícula, análise térmica por termogravimetria e calorimetria exploratória diferencial. Os resultados mostraram homogeneidade de todas as propriedades avaliadas nas duas coletas, propriedades tecnológicas dentro do estabelecido pela norma brasileira para borrachas de boa qualidade, boa estabilidade térmica até cerca de 300 °C e temperatura de transição vítrea em torno de -66 °C, indicando várias possibilidades para estudo de metodologias e condições de processamento do material.

Palavras-chave: látex, borracha natural, propriedades térmicas e tecnológicas.

DETERMINATION OF TECHNOLOGICAL PROPERTIES OF NATURAL RUBBER CLONE RRIM 600

Abstract: The objective this work was to evaluate the influence of the period of collect on the properties of latex and natural rubber from clone RRIM 600 targeting development of new materials. The characterization was performed by determining the dry rubber content, total solids content, percentage of nitrogen, ash, and acetone extract, size particle distribution, and thermal analysis by thermogravimetry and differential scanning calorimetry. The results showed homogeneity of all properties evaluated, technological properties within the established by the Brazilian standard for good quality rubbers, good thermal stability up to 300 °C, and glass transition temperature around -66 °C, indicating several possibilities for methodologies and conditions processing the material.

Keywords: latex, natural rubber, thermal e technological properties.

Introdução

A borracha natural tem sido alvo de diversos estudos para o desenvolvimento de novos materiais, devido as suas propriedades e pelo fato de ser um insumo estratégico de origem renovável. A borracha natural é um polímero de alto peso molecular com estrutura química na forma cis-1,4-poliisopreno, sendo obtida na forma de látex através do método de sangria da seringueira. O látex extraído da *Hevea brasiliensis* é um sistema coloidal, ou seja, uma suspensão de partículas de borracha (fase dispersa) em um meio aquoso, também chamado soro (meio dispersivo) (MORENO, 2002). Para sua utilização, nas mais diversas áreas, várias metodologias de processamento têm sido desenvolvidas baseadas nas suas propriedades físico-químicas, tecnológicas e térmicas do material. Desta forma, para o desenvolvimento de novos materiais como nanocompósitos, uma etapa importante é a avaliação das propriedades dos materiais que serão estudados. Quando se trata de um material de origem vegetal como borracha natural, homogeneidade das propriedades nos diferentes períodos de coletas é de grande importância, para estabelecer uma metodologia para o seu processamento. Desta forma, o objetivo do trabalho foi avaliar a influência do período da coleta nas propriedades do látex e da borracha natural do clone RRIM 600 visando o desenvolvimento de novos materiais. A caracterização foi realizada através dos ensaios de teor de borracha seca (DRC), teor de sólidos totais (TSC) e distribuição do tamanho de partícula, porcentagem de nitrogênio (% N), cinzas (% cinzas), e de extrato acetônico (EA), análise térmica por termogravimetria (TG/DTG) e calorimetria exploratória diferencial (DSC).

2. Materiais e Métodos

As coletas do látex de borracha natural foram realizadas no Centro de Seringueira e Sistemas Agroflorestais em Votuporanga/SP, no período da manhã. Ainda no seringal foi feita a estabilização do látex com solução de NH_4OH (4,7 mL NH_4OH para cada 100 mL de látex) para o transporte até o laboratório. Foram realizadas duas coletas, uma em 2012, e em 2013.

Para a determinação do DRC, porcentagem em massa de borracha seca contida no látex, 100g de látex foram coagulados com solução de ácido acético 3N. O coágulo foi laminado, e seco, sendo a massa de borracha seca determinada. Para a determinação do TSC, 100g de látex foi colocado em uma estufa entre 60-65 °C e a massa de sólidos totais presente no látex foi calculada. Determinou-se a % N através da técnica de análise química elementar, utilizando o Analisador Elementar marca Perkin Elmer, modelo 2400. Os ensaios % cinzas e % EA foram realizados de acordo com as normas NBR ISO 247 e NBR 11597, respectivamente. A avaliação das propriedades tecnológicas da borracha natural foi feita de acordo com a norma NBR ISO 2000. A distribuição do tamanho de partícula no látex foi feita por espalhamento de luz dinâmico num analisador da Malvern Instruments Nano ZS. A análise TG/DTG foi feita no equipamento Q500 da TA Instruments, com razão de aquecimento de 10 °C/min, atmosfera inerte, da temperatura ambiente até 700 °C. A temperatura de transição vítrea da borracha natural foi determinada através de ensaios de DSC em um instrumento TA modelo Q100, com razão de aquecimento de 10 °C/min, da temperatura de -90 °C a 150 °C.

3. Resultados e Discussão

Os valores obtidos de DRC e sólidos totais no látex das duas coletas estão apresentados na Tabela 1. O DRC é um indicador da quantidade de borracha seca contida no látex, sendo um parâmetro importante para formulação da borracha e utilização industrial e no desenvolvimento de novas aplicações. O DRC das duas amostras apresentou variação dentro do erro indicando uniformidade de produção deste clone. Em relação ao teor de sólidos totais presente no látex, observou-se que o valor obtido no látex da coleta 2 foi cerca de 20% maior que na 1.

Tabela 1. Valores de teor de borracha seca no látex (DRC) e sólidos totais do látex.

Coleta	DRC	Sólidos totais
1	29 ± 3	32 ± 1
2	32 ± 1	38 ± 0,2

A Tabela 2 apresenta os resultados de porcentagem de cinzas, nitrogênio e extrato acetônico. A % de cinzas corresponde às substâncias inorgânicas não decompostas à 550 °C, sendo que os excessos de cinzas reduzem as propriedades dinâmicas e de envelhecimento dos materiais vulcanizados obtidos a partir de borracha natural. A % de N fornece uma estimativa da quantidade de proteínas presente na borracha seca, elevadas quantidades de substâncias nitrogenadas podem comprometer as propriedades de resistência mecânica. Já a % EA consiste em substâncias não-borrachas, onde os lipídios são os principais componentes e o excesso destas substâncias pode reduzir as propriedades da borracha vulcanizada (MORENO, 2002). As amostras das duas coletas apresentaram valores dentro da norma indicando se tratar de uma borracha de boa qualidade. Observou-se que o teor de cinzas das amostras da coleta 2 foi maior que o da coleta 1, concordando com os valores obtidos para o teor de sólidos totais destas amostras.

Tabela 2. Teor de cinzas, nitrogênio e extrativos em acetona (EA) da borracha das coletas 1 e 2.

Teor (%)	Coleta 1	Coleta 2	Norma ABNT (máx.)
Cinzas	0,1 ± 0,01	0,14 ± 0,02	0,5
Nitrogênio	0,65 ± 0,03	0,45 ± 0,01	0,6
EA	2,83 ± 0,14	3,0 ± 0,3	3,5

Os resultados das propriedades tecnológicas da borracha natural foram analisados de acordo com a norma NBR ISO 2000 e a borracha obtida nas duas coletas foi classificada então como TSR –látex integral de campo classe WF, sendo avaliadas com um material de boa qualidade para aplicação.

A Figura 1 apresenta a distribuição de tamanho de partículas de borracha no látex das coletas 1 e 2. Na Figura 1a podem ser observados dois grupos: 93% das partículas com cerca de 150 nm e 7% com aproximadamente 800 nm de diâmetro. A Figura 1b também apresenta dois grupos: 95% das partículas com 158 nm, e 5% com aproximadamente 870 nm de diâmetro. Os resultados semelhantes entre as duas coletas indicam reprodutibilidade na distribuição de tamanho de partícula o que possibilita que uma metodologia pode ser desenvolvida para produção de filmes nanoestruturados a partir deste material.

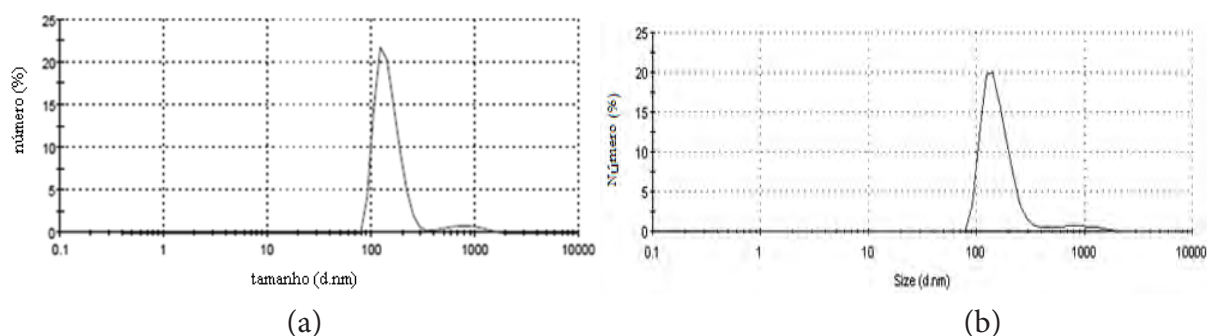


Figura 1. Distribuição de tamanho de partículas do látex da coleta 1 (a) e 2 (b).

As curvas de TG/DTG da borracha natural, Figura 2, mostraram que a decomposição da borracha ocorreu em uma única etapa nas duas amostras. Observamos também que as amostras são termicamente estáveis até cerca de 300 °C, nessa temperatura a coleta 2 teve uma perda de massa de cerca de 4% em relação a sua massa inicial e em relação à amostra da coleta 1. Os picos nas curvas de DTG, nessa mesma Figura, estão em aproximadamente 365 °C em ambas as coletas, e indicam a temperatura na qual a massa está variando mais rapidamente (CANEVAROLO, 2004). Observa-se também que o processo de decomposição da borracha ocorre entre 300 °C e 450 °C. O valor obtido para a temperatura de transição vítrea (Tg), determinada pela técnica de DSC através da variação na linha de base do gráfico, Figura 3, foi de -66 °C para a borracha natural das duas coletas.

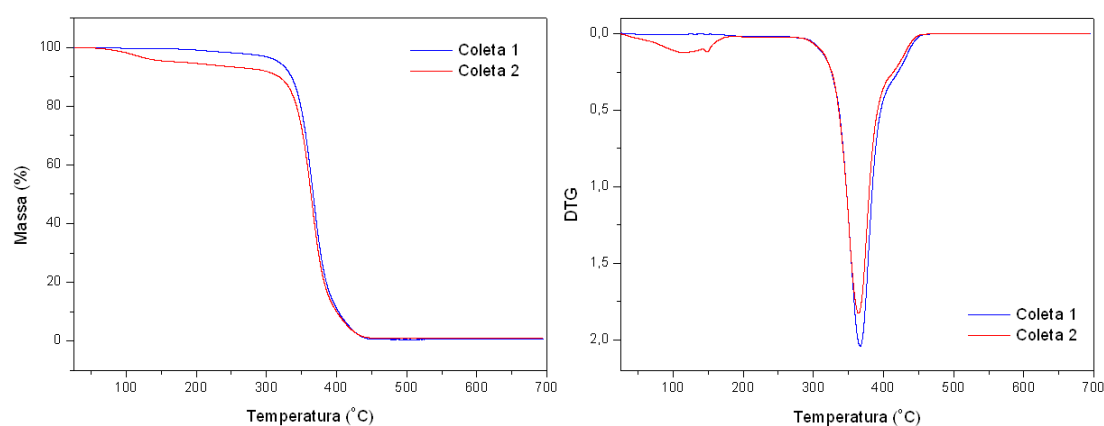


Figura 2. Curvas de TG e DTG da borracha natural do látex das coletas 1 e 2.

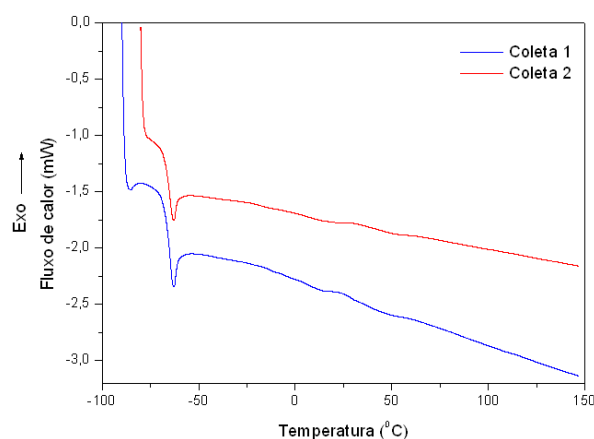


Figura 3. Curvas de DSC da borracha natural do látex das coletas 1 e 2.

4. Conclusões

Os resultados mostraram homogeneidade das propriedades do látex e da borracha natural do clone RRIM 600 entre as coletas, pois não ocorreu diferenças significativas nos valores obtidos. As amostras apresentaram propriedades tecnológicas dentro do estabelecido pela norma brasileira, sendo classificada como borrachas de boa qualidade. Apresentaram também boa estabilidade térmica até cerca de 300 °C e temperatura de transição vítrea em torno de -66 °C (Tg) indicando várias possibilidades para estudo de metodologia e condições de processamento do material.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao CNPq (Processo 123731/2013-5), Projeto MP1 Rede Agronano – Embrapa, Finep e Capes.

Referências

- CANEVAROLO JR., S. V, Técnicas de Caracterização de Polímeros, Artliber Editora Ltda, São Paulo, 2004.
- MORENO, R. M. B., Avaliação e Monitoramento das Propriedades do Látex e da Borracha Natural de Clones de Seringueira Recomendados para Plantio no Planalto do Estado de São Paulo, Tese de Doutorado, Universidade Federal de São Carlos, 2002.
- NBR ISO 2000, Associação Brasileira de Normas Técnicas, ABNT: Borracha natural – Diretrizes para especificação de borracha especificada tecnicamente (TSR) Rio de Janeiro, 2010.
- NBR ISO 247, Associação Brasileira de Normas Técnicas, ABNT: Látex, borracha – Determinação do teor de sólidos totais, Rio de Janeiro, 2010.
- NBR 11597, Associação Brasileira de Normas Técnicas, ABNT: Borracha natural – Requisitos e métodos de ensaio, Rio de Janeiro, 1997.



SÍNTESE DE NANOCOMPÓSITOS UTILIZADOS COMO MODELO PARA LIBERAÇÃO LENTA DE FOSFATOS MINERAIS

A.S. Giroto¹, N.S. de Almeida², C. Ribeiro³

- (1) Universidade Federal de São Carlos, DQ/UFSCar, Rodovia Washington Luiz, km 235, 13565-905, São Carlos, SP, asgiroto@gmail.com
(2) Universidade de São Paulo, USP, Avenida Trabalhador São-Carlense, 400, 13566-590, São Carlos, SP, nicoly.almeida@usp.br
(3) Embrapa Instrumentação, Rua XV de Novembro, 1452, 13560-970, São Carlos, SP, caue.ribeiro@embrapa.br

Resumo: Dentre os três principais macronutrientes primários o fósforo é o menos necessário pelas plantas. No entanto, é o nutriente limitante e o mais utilizado em adubos no Brasil. As principais fontes industriais de fósforo utilizadas na agricultura são obtidos através do tratamento de rochas fosfáticas (fosfato de rocha). Assim, a hidroxiapatita (HPT) foi escolhida como modelo de fosfatos minerais, devido às suas características físicas, estruturais, morfológicas e ainda devido a maior solubilidade em comparação com outras fases existentes. Uma estratégia estabelecida para aumentar a solubilidade de fosfatos se baseou no isolamento de nanopartículas HPT em uma matriz solúvel, impedindo sua aglomeração e melhorando sua solubilidade. A matriz escolhida para a dispersão de HPT foi a ureia, principal fertilizante utilizado como fonte de nitrogênio no Brasil. Deste modo, o presente trabalho, descreve a preparação e caracterização de nanocompósitos bifuncionais de liberação lenta com base no isolamento de HPT numa matriz de ureia por um processo simples de extrusão em temperatura razoáveis. Este processo pode produzir grânulos contendo altos níveis de nanopartículas HPT com valores de tamanho de partículas de interesse para o processo de solubilização.

Palavras-chave: liberação lenta, fosfatos, dispersão, ureia.

SYNTHESIS OF NANOCOMPOSITES USED AS A MODEL FOR SLOW RELEASE OF PHOSPHATE MINERAL

Abstract Among the top three primary macronutrients phosphorus is least necessary by plants. However, it is the nutrient that limits the production and the most used as fertilizers in Brazil. The main industrial sources of phosphorus used in agriculture are obtained through acid treatment of phosphate rock. Thus, hydroxyapatite (HPT) was chosen as model of phosphate minerals due to their physical, structural, morphological and still greater solubility compared with other existing phase characteristics. An established strategy to increase the solubility of phosphates is based on the isolation of nanoparticles in a soluble matrix HPT, preventing their agglomeration and improving their solubility. The choice for the dispersion matrix of HPT was urea, the main fertilizer used as a nitrogen source in Brazil. Therefore, this work describes the preparation and characterization of bifunctional nanocomposites based on slow release of HPT isolation of urea in a simple matrix by extrusion process on a reasonable temperature. This process can produce granules containing high levels of HPT nanoparticles with particle size values of interest for the solubilization process.

Keywords: controlled release, phosphate, dispersion, urea.

1. Introdução

Estimativas apontam que a população mundial deverá atingir 9,5 bilhões de habitantes em 2050. Tal crescimento populacional vem acompanhado da necessidade de aumento da produtividade e consequentemente na produção de alimentos. No Brasil, entre os anos de 1970 a 2001 houve um aumento de 3,5 vezes dos 16 principais produtos agrícolas, enquanto o uso de fertilizantes cresceu 4,4 vezes e a área cultivada cresceu apenas 1,5 vezes. Portanto, o aumento da produtividade por hectare plantado está diretamente ligado ao ganho na fertilização do solo. Em 2010, foram comercializados no Brasil mais de 24,5 milhões de toneladas de fertilizantes. De acordo com dados da CONAB (2013) apesar da produção nacional de fertilizantes crescer a uma taxa anual superior a 8,5%, a capacidade local não é suficiente para suprir o consumo interno, sendo necessária a importação de aproximadamente 90% do potássio (K), 70% do nitrogênio (N) e 50% do fósforo (P) utilizado na adubação das terras brasileiras (FERNANDES et al., 2009).

Dentre os três macronutrientes primários principais (nitrogênio, fósforo e potássio), o fósforo é o menos exigido (em massa) pelas plantas. No entanto, é o nutriente que mais limita a produção e o mais utilizado em

adubações no Brasil. Essa situação é resultante da carência generalizada de fósforo nos solos brasileiros e, principalmente da sua forte interação com o solo, especialmente em solos argilosos ou que contenham concentrações elevadas de Fe, Al ou Mn, o que leva à sua imobilização e, portanto, indisponibilidade. As plantas absorvem o íon fosfato do solo principalmente nas formas H_2PO_4^- e HPO_4^{2-} e requerem um suprimento constante para seu desenvolvimento durante toda vida. Fosfatos naturais, devido à sua baixa solubilidade em água, são submetidos a processos químicos e físicos, tais como a acidificação por tratamento com ácido sulfúrico ou ácido fosfórico para aumentar a sua solubilidade em água, produzindo superfosfato triplo entre outros. Esses processos, por um lado, tornar fosfato mais disponível, também reduzem o controle solubilidade, além das questões relacionadas com os altos custos de produção envolvidos. Neste sentido, a atual demanda de fertilizantes fosfatados requer a criação de métodos mais racionais para o uso deste nutriente e ainda a busca por estratégias que possam aumentar e controlar a solubilidade dessas fontes utilizadas, além de evitar processos de imobilização, coalescência ou aglomeração que comprometem a disponibilidade do nutriente durante o processo.

Desta forma, é necessário desenvolver rotas que possibilitem isolar as nanopartículas produzidas em matrizes solúveis, permitindo o controle da solubilidade pela exposição gradual das nanopartículas fosfáticas ao meio evitando a sua aglomeração e consequentemente melhorando sua solubilidade. Além disso, uma vantagem desta estratégia seria a possível conformação do nanocompósito na forma de grânulos, que são mais aceitos pelos produtores rurais para aplicação do que o material pulverizado, por conta da menor geração de poeira e facilidade de mecanização na aplicação. Matrizes para formação dos nanocompósitos devem, necessariamente, ser compatíveis com a superfície das nanopartículas de fosfato – portanto, hidrofílicas – e é desejável que possam ser processadas continuamente, como por exemplo, por extrusão. Um candidato para dispersão dos fosfatos é a uréia, principal fertilizante utilizado como fonte de nitrogênio no Brasil (MAXIMO et al., 2005).

O presente trabalho, portanto, descreve a preparação e caracterização de liberação lenta nanocompósitos bifuncionais com base no isolamento de HPT numa matriz de ureia por um processo de extrusão simples a temperatura razoável. Este processo pode produzir grânulos contendo altos níveis de nanopartículas HPT com valores de tamanho de partículas de interesse para o processo de solubilização.

2. Materiais e Métodos

Os nanocompósitos foram preparados em diferentes proporções (mássicas) de Hidroxiapatita HPT: Ureia, ou seja 1:1 (50% de HPT), 1:2 (33% HPT) e 1:4 (20% de HPT) (Polylab Rheodrive e mixer Rheomix OS4) 60 rpm, 10 min a 100 °C. Os materiais foram secos à temperatura ambiente durante 24 horas. Após a obtenção dos materiais secos, eles foram levados para a moagem em um moinho vibratório (SERVITECH, CT 242) para obtenção na forma de pós, como ilustram na Figura 2a. Os compósitos foram designados “HPT/Ur 1:1”, “HPT/Ur 1:2” e HPT/Ur 1:4”, sendo relação HPT e uréia, respectivamente. Os Nanocompósitos foram caracterizados por microscopia eletrônica de varredura (MEV), Análise dispersiva de Raios X (EDX), Análise termogravimétrica (TGA) e Análise do tamanho da partícula.

3. Resultados e Discussão

Para monitorar a morfologia e o grau de dispersão de Hidroxiapatita em ureia, após o processamento, os materiais foram analisados por MEV e EDX (Figura 1 e Tabela 1).

Pode-se observar diversas alterações na morfologia após a formação dos Nanocompósitos em comparação com a HPT pura e a ureia pura. Estas mudanças, após o processamento, são devido a grande afinidade entre a ureia e a superfície hidrofílica da hidroxiapatita. Observa-se que a partir do material HPT/Ur 1:2 a presença de longos cristais de ureia rodeados por pequenas partículas de HPT, como confirmado por análise de EDX. Verifica-se através das imagens de MEV que as regiões indicadas por “1” correspondem nanopartículas de HPT dispersos em ureia. Enquanto a região indicada por “2” corresponde aos cristais de ureia re dispersas.

Tabela 1. Proporção de C, N, O, P, e Ca nos compostos (assinalados pelos números na Figura 1). Medidos por EDX em% atômica.

Nanocompósitos					
HPT/Ur 1:1					
	C	N	O	P	Ca
1	5.55	23.99	30.42	14.45	25.22
2	5.37	49.95	27.12	2.32	5.24
HPT/Ur 1:2					
	C	N	O	P	Ca
1	5.40	24.82	43.82	6.11	18.99
2	3.66	31.84	48.88	2.96	
HPT/Ur 1:4					
	C	N	O	P	Ca
1	5.36	11.64	56.20	11.48	15.21
2	9.12	36.09	48.73	2.19	3.87

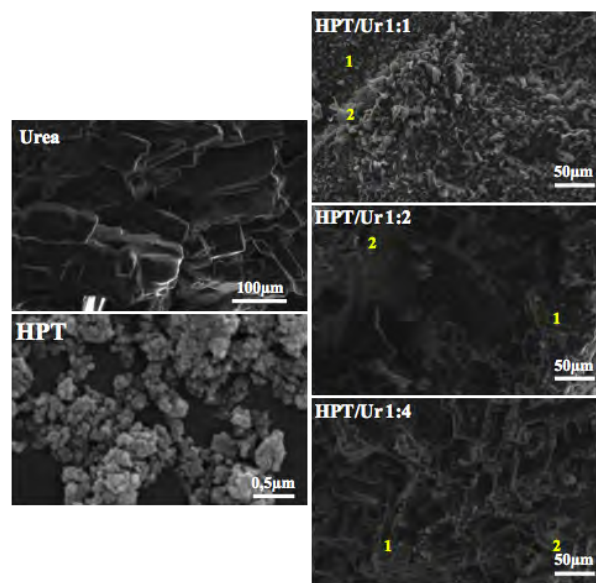


Figura 1. Imagens de microscopia da HPT e dos nanocompósitos formados.

A Figura 2a apresenta as imagens dos materiais após secagem e moagem. A obtenção dos pós é importante, uma vez que a aplicação de tais produtos é via pulverização direta, ou até mesmo por dispersão em diversos solventes, cenário mais favorável ao produtor agrícola. A análise termogravimétrica foi utilizada de forma a avaliar a estabilidade térmica da HPT e ureia presente nas amostras durante a decomposição térmica dos materiais sólidos (Figura 2b).

O nanocompósitos apresentaram um comportamento de degradação térmica dominado majoritariamente pela degradação da ureia presente, mostrando as mesmas temperaturas de degradação, exceto para a mistura 1:2 e 1:4. Estes nanocompósitos por terem o menor teor de HPT, obtiveram uma maior dispersão deste na matriz de ureia. Esta melhora na dispersão de HPT, é responsável pelo aumento na estabilidade térmica dos nanocompósitos, verificada pelas mudanças na temperatura da primeira fase de degradação da ureia em cerca de 20 °C. Isto ocorre devido às fortes interações entre a superfície do HPT e ureia, portanto, não observando sinais de degradação da ureia livre no nanocompósitos. Além disso, é importante ressaltar que em todos os nanocompósitos, o resíduo final após 350 °C corresponde ao teor inicial HPT adicionado em cada material.

Podemos observar pela Figura 2c os resultados da análise de tamanho de partículas dos nanocompósitos em contato com água. Uma forma de aumentar a solubilidade do fosfato no solo é através da diminuição do tamanho das partículas, uma vez que a solubilidade das partículas no meio está relacionada com o seu tamanho de acordo com a equação de Ostwald-Freundlich (ATKINS; de Paula, 2008), devido a isso partículas de menores tamanhos terão maior a solubilidade em água.

Através dessa análise foi possível verificar a distribuição do tamanho das nanopartículas de HPT (presente no compósitos) após solubilização total da ureia presente. Pode-se observar que a HPT comercial apresentou um tamanho de em torno de 618 nm. Como verificamos pelo MEV, a ureia, promove uma dispersão da HPT de forma a reduzir o tamanho das partículas de HPT, como podemos observar pelos tamanho apresentados pelos nanocompósitos HPT/Ur 1:1, 1:2 e 1:4 em 249, 80 e 31 nm, respectivamente.

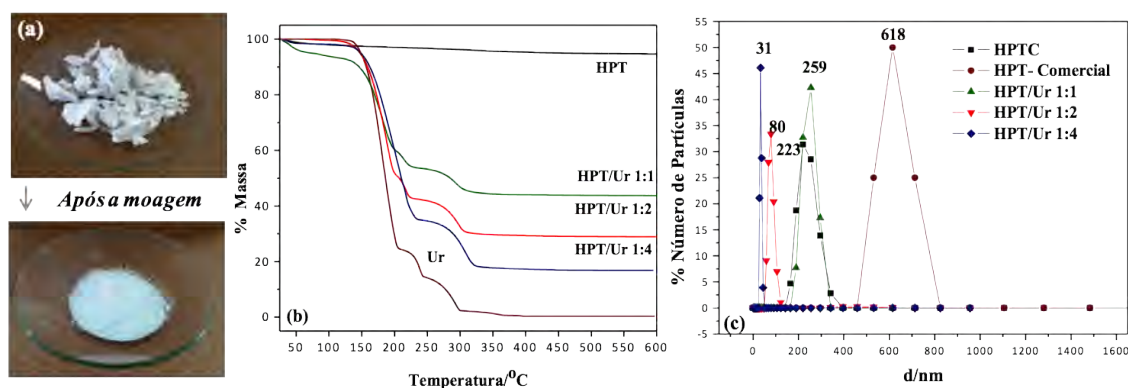


Figura 2. (a) Nanocompósitos HPT/Ur 1:1 antes e após da moagem; (b) Curva termogravimétrica do HPT, uréia e dos nanocompósitos HPT/Ur 1:1, HPT/Ur 1:2, e HPT/Ur 1:4; (c) Análise do tamanho de partícula dos Nanocompósitos.

4. Conclusão

Através dos resultados obtidos podemos concluir que é possível utilizar uma estrutura do tipo nanocompósito, com altas frações de carga de interesse, de forma a obter materiais com tamanho de partículas de interesse para utilização destes compostos como modelo para fertilização de solos.

Agradecimentos

Embrapa Instrumentação; UFSCar; CNPq; CAPES; FINEP; FAPESP Processo 2013/11821-5.

Referências

- ATKINS, P.; DE PAULA, J. Físico-Química Volume 1. LTC Editora, São Paulo, 2008, 8ª edição. 592 p.
- CONAB; Insumos fertilizantes entregues ao consumidor, 2013. Disponível em: <http://www.conab.gov.br/Olala-CMS/uploads/arquivos/13_03_15_19_02_02_0605_fertilizantes_entregues.pdf>. Acesso em: 25 jul. 2014.
- FERNANDES, E.; GUIMARÃES, B. A.; MATEUS, R. R. Principais empresas e grupos brasileiros do setor de fertilizantes. In: BNDES setorial, Rio de Janeiro, n. 29, p. 203-228, 2009.
- MAXIMO, E.; BENDASSOLLI, J. A.; TRIVELIN, P.C.O.; ROSSETE, A. L. R. M.; OLIVEIRA, C. R.; PRESTES, C. V. Produção de sulfato de amônio duplamente marcado com os isótopos estáveis ^{15}N e ^{34}S . Química Nova, vol. 28, No. 2, 211-216, 2005.



NANOCOMPÓSITOS PREPARADOS VIA ELETROFIAÇÃO

R.G.F. Costa¹, C.Ribeiro¹, L.H.C. Mattoso¹

(1) Embrapa Instrumentação, Rua XV de Novembro, 1452, 13561-206 São Carlos, SP, guerreiro_rodrigo@yahoo.com.br, caue.ribeiro@embrapa.br, luiz.mattoso@embrapa.br

Resumo: No presente trabalho, nanocompósitos de poli(álcool vinílico)/dióxido de titânio anatase (TiO_2) foram preparados via eletrofiação. As nanofibras obtidas foram caracterizadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e análise termogravimétrica (TGA). As micrografias mostraram que a técnica de eletrofiação produziu nanofibras de PVA/ TiO_2 com diâmetros de aproximadamente 100 nm.

Palavras-chave: eletrofiação, nanocompósitos, nanofibras, poli(álcool vinílico), dióxido de titânio.

NANOCOMPOSITES PREPARED BY ELECTROSPINNING TECHNIQUE

Abstract: In the present study, poly(vinyl alcohol)/titanium dioxide anatase (TiO_2) nanocomposites were produced by electrospinning. The nanocomposites were characterized by scanning electron microscopy (SEM) and thermogravimetric analysis (TGA). Micrographs obtained by SEM showed that the electrospinning produced nanofibers of PVA/ TiO_2 with diameters of about 100 nm.

Keywords: electrospinning, nanocomposites, nanofibers, poly(vinyl alcohol), titanium dioxide.

1. Introdução

As nanofibras e os nanofios são de grande interesse científico e tecnológico, dado o grande número de possíveis aplicações. O processo de eletrofiação se mostra bastante conveniente para a produção destas estruturas com diferentes materiais, tais como, cerâmicos, metálicos e matrizes poliméricas [COSTA et al., 2012]. Na literatura, os primeiros artigos que apresentaram a preparação de nanocompósitos eletrofiados foram publicados somente no início da década de 2000 [FONG et al., 2002; KO et al., 2003]. Logo, o desenvolvimento de nanocompósitos eletrofiados guarda ainda muitas possibilidades de avanço, tanto em novos sistemas polímero/carga quanto nas diferentes aplicações industriais destes materiais. Scaffolds para uso na engenharia de tecidos, sensores, reforço de materiais de engenharia e materiais para uso na indústria alimentícia, são algumas das inúmeras possibilidades de aplicação destas nanofibras [COSTA et al., 2012].

O poli(álcool vinílico) (PVA) é um polímero biodegradável e biocompatível [HE; GONG, 2003]. A incorporação de nanopartículas inorgânicas ao PVA, como o dióxido de titânio anatase (TiO_2), pode resultar em nanocompósitos com propriedades bactericidas e fotocatalíticas. O objetivo deste trabalho foi eletrofiar soluções aquosas de PVA/ TiO_2 anatase e caracterizar as nanofibras obtidas.

2. Materiais e Métodos

Os materiais utilizados na preparação das soluções aquosas eletrofiadas foram: dióxido de titânio (Aldrich, 99,7% anatase) e poli(álcool vinílico) (J.T. Baker, grau de hidrólise 87-89%, massa molar média = 11-31 KDa).

O PVA na concentração de 18% (massa seca de PVA/massa de água) foi dissolvido em água com aquecimento por 2 horas. As nanopartículas de TiO_2 anatase foram dispersas em água utilizando-se um ultrassom (20 min) para depois serem adicionadas às soluções de PVA. Estas soluções foram agitadas por aproximadamente uma hora e ultrassonificadas por mais 10 minutos.

As soluções de PVA e PVA contendo nanopartículas de TiO_2 foram eletrofiadas nas condições de 1,2 mL.h⁻¹ e 2,0 KV.cm⁻¹. As micrografias das nanofibras foram obtidas utilizando-se um microscópio eletrônico de varredura marca JEOL (modelo JSM -6510).

3. Resultados e Discussão

A investigação morfológica das fibras de PVA e PVA/ TiO_2 anatase (20%), foi realizada por medidas de MEV. Nas Figuras 1 e 2 encontram-se as micrografias das fibras contendo 0,0 e 20,0 wt.% de TiO_2 . Analisando as imagens, podemos observar que as fibras apresentam morfologias semelhantes, sem orientação preferencial e com

poucas contas. Os valores médios obtidos para os diâmetros das fibras foram de 90 nm (PVA) e 110 nm [(PVA/TiO₂ anatase (20 %))].

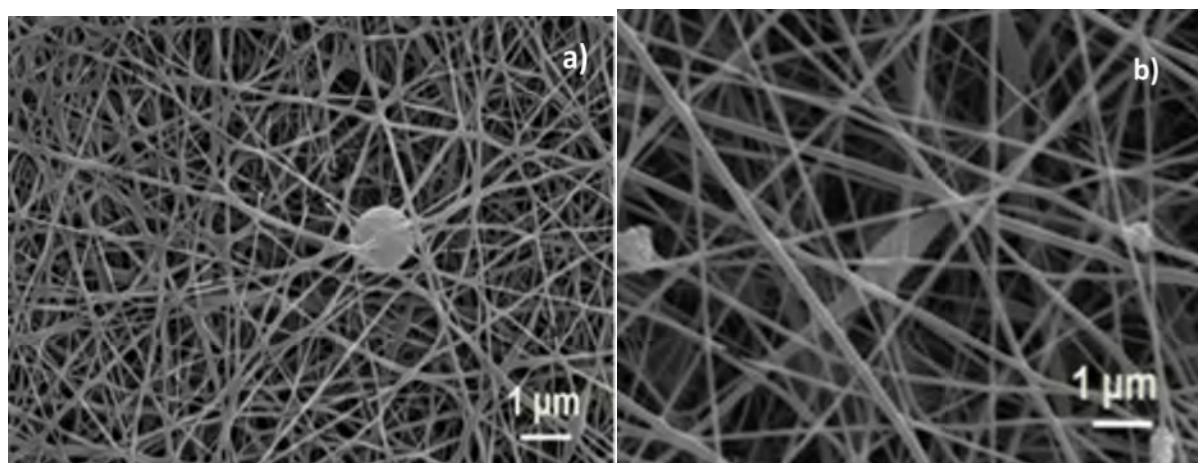


Figura 1. Micrografias obtidas por MEV das nanofibras: a) PVA, b) PVA/TiO₂ anatase (20 %). Aumento de 10.000 vezes.

As Figuras 2a e 2b apresentam as curvas de TGA e DTGA. Através da análise da curva de TGA nota-se que a degradação das fibras ocorre em duas etapas, o que pode ser observado mais claramente pela presença dos dois picos na curva de DTGA. A primeira etapa de degradação ocorre entre aproximadamente 275°C e 375°C e é atribuída a perda de água através da reação de desidratação da cadeia lateral do polímero. Entretanto, como o PVA usado na preparação das fibras não é totalmente hidrolisado pode ocorrer também a perda de grupos acetatos residuais nas cadeias laterais do polímero. A segunda etapa de degradação ocorre entre 380°C e 480°C [HE; GONG, 2003].

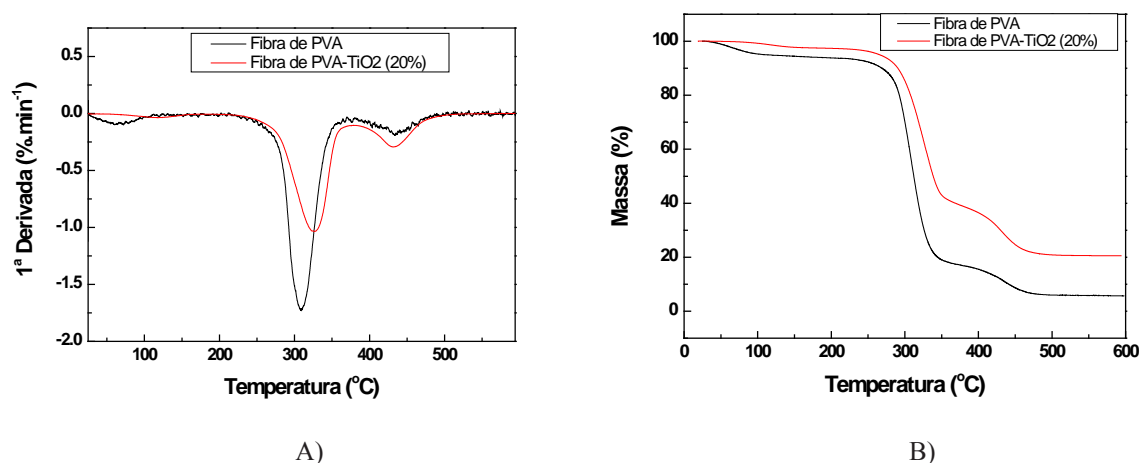


Figura 2. Curvas de TG (a) e de DTGA (b): fibra de PVA e PVA/TiO₂ (20%) anatase em atmosfera de nitrogênio, 10 °C.min⁻¹.

4. Conclusões

A análise morfológica por MEV mostrou que apesar do alto carregamento de TiO₂ no nanocompósito (20%), as duas nanofibras apresentaram morfologias muito semelhantes, indicando que as nanopartículas de TiO₂ foram muito bem dispersas nas soluções eletrofiadas. Através das curvas de TG foi observado que não houve mudança no comportamento térmico da nanofibra de PVA/TiO₂ (20%) em relação à nanofibra de PVA, ocorrendo apenas um aumento da porcentagem de resíduo ao final da completa degradação do polímero, passando de 5% (PVA) para 20% (PVA/TiO₂).

Agradecimentos

Os autores agradecem ao CNPq, FAPESP e CAPES.

Referências

- COSTA, R. G. F.; OLIVEIRA, J. E.; PAULA, G. F.; PICCIANI, P. H. S.; MEDEIROS, E. S.; RIBEIRO, C.; MATTOSO, L. H. C. Eletrofiação de Polímeros em Solução: Parte I: Fundamentação Teórica. Polímeros (São Carlos. Impresso), v. 22, p. 170-177, 2012.
- FONG, H.; LIU, W.D. ; WANG, C.S. ; VAIA, R.A. Generation of electrospun fibers of nylon 6 and nylon 6-montmorillonite nanocomposite. Polymer, v.43, p. 775, 2002.
- KO, F.; GOGOTSI, Y.; ALI, A.; NAGUIB, N.; YE, H.; YANG, G.L.; WILLIS, P. Electrospinning of continuons carbon nanotube-filled nanofiber yarns. Adv. Mater., v.15, p. 1161, 2003.
- HE, C. H.; GONG, J. The preparation of PVA-Pt\TiO₂ composite nanofiber aggregate and the photocatalytic degradation of solid-phase polyvinyl alcohol. Polymer Degradation and Stability, v. 81, p. 117, 2003.





REMEDIÇÃO DE ÁGUAS CONTAMINADAS COM AGROTÓXICOS UTILIZANDO PENTÓXIDO DE NIÓBIO NANOPARTÍCULADO SINTETIZADO A PARTIR DO OXALATO AMONIAL DE NIÓBIO POR DIFERENTES ROTAS

L.F. Neves-Júnior^{1,2}, E.D.W. dos Reis^{1,2}, L.C. Santos^{1,2}, H.C. Musetti^{1,2}, E.C. Paris²

(1) Departamento de Química, DQ/UFSCar, Rodovia Washington Luiz, km 235, 13565-905, São Carlos, SP, luizfnevesjr@gmail.com

(2) Embrapa Instrumentação, Rua XV de Novembro, 1452, 13560-970, São Carlos, SP, elaine.paris@embrapa.br

Resumo: A contaminação do meio ambiente é apontada como um dos maiores problemas da sociedade moderna. Pesticidas e fertilizantes químicos são considerados uma das maiores fontes de contaminação de água potável nos países em desenvolvimento. Os métodos tradicionalmente usados no tratamento de água não são totalmente eficientes, devido a isto, métodos capazes de degradar e mineralizar pesticidas em água tornam-se fundamentais para o sucesso destes processos. Entre os métodos propostos, um dos mais promissores baseia-se na utilização de Processos Oxidativos Avançados (POA). Neste caso, mais especificamente utilizando a fotoexcitação de um semiconductor nanoestruturado na faixa UV-Visível. O Pentóxido de Nióbio, Nb_2O_5 , apresenta-se como um semiconductor promissor para aplicação em fotocatalise, além de suas notáveis características físico-químicas. Neste trabalho verificou-se a efetividade da degradação fotocatalítica de agrotóxicos utilizando Nb_2O_5 .

Palavras-chave: Pentóxido de Nióbio, pesticida, POA, água, catálise heterogênea.

REMEDIATION OF WATER CONTAMINATED WITH PESTICIDES USING NIOBIUM PENTOXIDE NANOPARTICULATE SYNTHESIZED FROM AMONIAL NIOBIUM OXALATE BY DIFERENT ROUTES

Abstract: The contamination of the environment is identified as one of the major problems of modern society. Pesticides and chemical fertilizers are considered a major source of contamination of drinking water in developing countries. The traditional methods used in water treatment are not totally effective, due to this, methods capable of degrading and mineralizing pesticide in water become critical to the success of these procedures. Among the proposed methods, one of the more promising is based on the use of Advanced Oxidation Processes (AOP). In this case, specifically using photoexcitation of a nanostructured semiconductor in the UV-Visible range. The niobium pentoxide, Nb_2O_5 , appears as a promising for application in semiconductor photocatalysis, beyond its remarkable physical and chemical characteristics. In this work, we verified the effectiveness of the photocatalytic degradation of pesticides using Nb_2O_5 .

Keywords: Niobium Pentoxide, pesticide, AOP, water, heterogeneous catalysis.

1. Introdução

A partir da década de 50, iniciou-se a chamada Revolução Verde, que consiste na drástica evolução do processo tradicional de cultivo agrícola, com a inserção de novas tecnologias, e visando ampliar a produção extensiva agrícola, mais especificamente as *commodities*. As tecnologias empregadas nesse processo envolvem na maioria dos casos, o uso de agrotóxicos, com a finalidade de controlar doenças e aumentar a produtividade.

Segundo Spadotto, citado por Pereira et al. (2011), o consumo brasileiro de agrotóxicos aumentou cerca de 700%, entre 1964 e 1998. No mesmo período a área ocupada com lavouras aumentou apenas 78%, confirmando a utilização excessiva de pesticidas. Além disto, a partir de 2010 o Brasil tornou-se o maior consumidor mundial de agrotóxicos, englobando cerca de 19% do mercado mundial. (CARNEIRO et al. 2012)

Os agrotóxicos, juntamente com os fertilizantes, são as maiores fontes de contaminação de água potável em países em desenvolvimento, como o Brasil, segundo Lagaly et al. (2001). Tais excessos são consequência do uso descontrolado, da aplicação de doses elevadas e/ou desnecessárias, além do cultivo em locais próximos a reservas aquíferas. Esta forma de poluição ultrapassa as barreiras ambientais tornando-se um problema de saúde coletiva, e que necessita de uma rápida e eficiente remediação, buscando minimizar os danos e evitando que atinja outros meios.

Em seu trabalho, Pelizzetti et al. (1990), verificou que os processos tradicionais para a degradação de agrotóxicos, mostraram-se ineficazes, lentos ou apenas transferiam o problema para outro lugar. Mediante a isto, os Processos Oxidativos Avançados (POA) aparecem como uma alternativa interessante e promissora para a re-

solução do dado problema. O princípio de funcionamento dos POAs é a geração de radicais livres altamente oxidantes, levando a quebras sucessivas da estrutura orgânica do resíduo inicial, até que este resulte em CO_2 , H_2O e subprodutos atóxicos. POA é a classificação mais abrangente de processos que buscam mineralizar espécies orgânicas, transformando compostos tóxicos em atóxicos. Neste presente trabalho, o POA utilizado foi a fotoexcitação de um semiconductor. O semiconductor escolhido foi o Pentóxido de Nióbio, Nb_2O_5 , e a faixa de radiação utilizada para sua excitação foi o Ultravioleta.

O Nb_2O_5 foi escolhido como fotocatalisador, pois, de acordo com Brayner e Bozon-Verduraz et al. (2003) e Zhao et al. (2012), vem recebendo atenção crescente no campo da catálise, principalmente para a degradação de contaminantes orgânicos, devido a características, como a absorção de energia na região do ultravioleta, próximo de 365 nm e ao *band gap* de aproximadamente 3,4 eV. Além disto, o Brasil detém 98% das reservas conhecidas de Nióbio no mundo, cerca de 840.000.000 toneladas, fazendo com que o apelo pelo uso deste metal aumente, atribuindo ao Nb_2O_5 grande importância do ponto de vista tecnológico, podendo torna-lo um material estratégico para o país.

Este presente trabalho teve como objetivo principal avaliar uma possibilidade de empregar e agregar valor a um material abundante no Brasil, o nióbio buscando contribuir com a resolução de um problema ambiental e de saúde coletiva, a contaminação da água por agrotóxicos. Desta maneira, procurou-se traçar paralelos entre as características estruturais, morfológicas, superficiais do Nb_2O_5 sintetizado e a sua atividade fotocatalítica frente a dois agrotóxicos amplamente usados.

2. Materiais e Métodos

O Nb_2O_5 foi sintetizado por métodos distintos utilizando o oxalato amoniacal de nióbio, $\text{NH}_4[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ cedido pela CBMM. Os métodos utilizados foram o dos precursores poliméricos (MPP) e *Soft Chemical Route* (SCR), adaptado do descrito por Brayner e Bozon-Verduraz et al. (2003). Em ambos os casos, as sínteses foram realizadas por diferentes rotas sintéticas, buscando sempre a mais eficiente resposta fotocatalítica frente aos agrotóxicos utilizados. O primeiro método consiste da complexação do metal, seguido da formação de um polímero, e este por sua vez passa por calcinação e/ou outro método de eliminação de orgânicos. Para a complexação foi utilizado ácido cítrico Synth P.A. ACS (AC), em meio aquoso, e em diferentes proporções molares, e a polimerização foi realizada utilizando o diol etilenoglicol Synth P.A. (EG). Após esta etapa, os produtos obtidos foram calcinados a 300°C por 4 horas, sob taxas de aquecimento de 2°Cmin⁻¹, seguida de cristalizações a diferentes temperaturas. O fluxograma esquematizando o método pode ser observado na Figura 1.

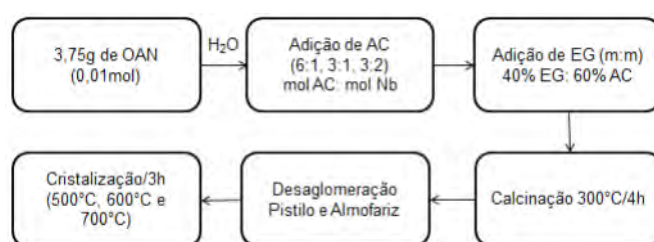


Figura 1. Fluxograma descritivo do método dos precursores poliméricos

O método *Soft Chemical Route* consiste na decomposição do precursor de nióbio, utilizando NH_4OH por 144 horas a 80°C, após isto o produto da reação é submetido a cristalizações semelhantes ao método anterior. O fluxograma esquematizando o método pode ser observado na Figura 2.

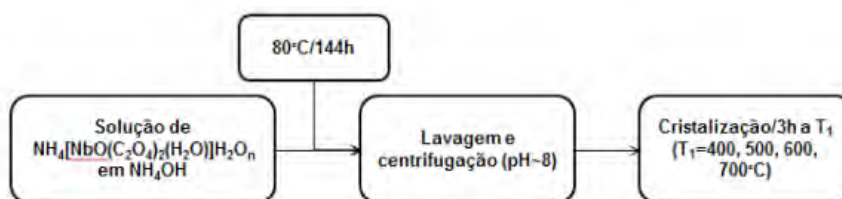


Figura 2. Fluxograma descritivo do método *Soft Chemical Route*.

Após a obtenção dos materiais, todos foram submetidos a caracterizações físico-químicas como difração de raios X (DRX); espectroscopias Raman, na região do infravermelho, de refletância difusa na região do ultravioleta; microscopias eletrônicas; medidas de potencial zeta. Estas análises foram importantes para conhecer as características que fossem relevantes para a fotocatalise, como morfologia, estrutura, estabilidade, entre outras.

Simultaneamente as caracterizações, foram realizados ensaios fotocatalíticos para verificar a eficiência e o desempenho das amostras de Nb_2O_5 sintetizadas por meio da degradação de atrazina e imazaquin. Os testes foram feitos comparando as diferentes amostras nas mesmas condições e em triplicata. Foram utilizados cerca de 80 mL de solução contendo 0,01 g L⁻¹ de pesticida para cada 0,01 g de amostra de Nb_2O_5 . Em todos os casos utilizou-se um fotorreator termostatzado com fonte de radiação UVC (emissão máxima em 254nm). A cada intervalo de 10 minutos, amostras foram coletadas e analisadas pela técnica de Espectroscopia UV/Visível.

3. Resultados e Discussão

A avaliação das fases cristalinas de Nb_2O_5 foi realizada por DRX. Os difratogramas de raios-X das amostras obtidas nas sínteses realizadas são apresentados na Figura 3. É possível observar que as amostras apresentaram certo grau de cristalinidade, sendo possível verificar a definição dos picos. Os padrões dos picos obtidos se assemelham as fases pseudo-hexagonal, TT- Nb_2O_5 , e ortorrômbica, T- Nb_2O_5 , de acordo com o Joint Committee on Powder Diffractions Standards.

Foram obtidos espectros Raman das amostras sintetizadas pelos três métodos em questão, com a finalidade de confirmar a identidade das fases observadas nos difratogramas acima. A Figura 4 a esquerda apresenta o espectro das amostras obtidas pelo MPP variando a proporção de AC:Nb. De acordo com Jehng e Wachs et al. (1991), o aumento da cristalinidade ocasiona uma leve diferença entre os valores de deslocamento Raman de $\sim 650 \text{ cm}^{-1}$ para a fase TT- e $\sim 690 \text{ cm}^{-1}$ para a T-, apesar disto as estruturas se mantêm muito similares.

São apresentados ainda na Figura 4 a direita os espectros de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) das amostras obtidas pelo MPP, variando a proporção AC:Nb. As bandas dessa Figura são atribuídas a: $\nu = 560 \text{ cm}^{-1}$ (#1) vibração angular Nb-O; $\nu = 600$ a 670 cm^{-1} (#2) vibração angular Nb-O-Nb; $\nu = 800$ a 880 cm^{-1} (#3) estiramento Nb=O; $\nu \sim 940 \text{ cm}^{-1}$ (#4) estrutura distorcida de Nb-O.

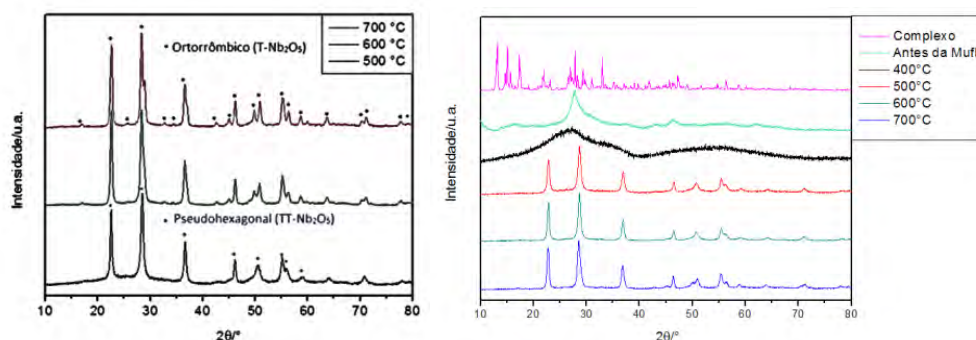


Figura 3. DRXs das amostras sintetizadas pelo método dos precursores poliméricos (esquerda) e *soft chemical route* (direita), ambos variando a temperatura de cristalização.

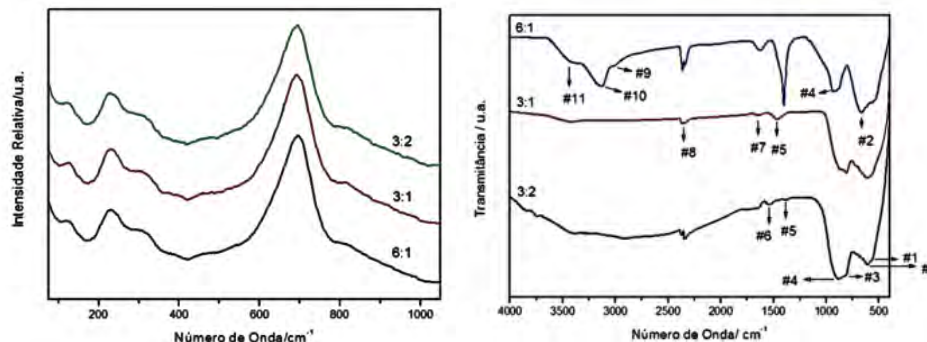


Figura 4. Espectros de Raman (esquerda) e de infravermelho com transformada de Fourier (direita) de amostras sintetizadas pelo MPP, variando a proporção molar de AC:Nb.

Na Figura 5, são apresentados o espectro UV-vis da degradação de atrazina utilizando Nb_2O_5 (esquerda) e um gráfico de C/C_0 em função de tempo para as amostras sintetizadas pelo SCR variando a temperatura de cristalização.

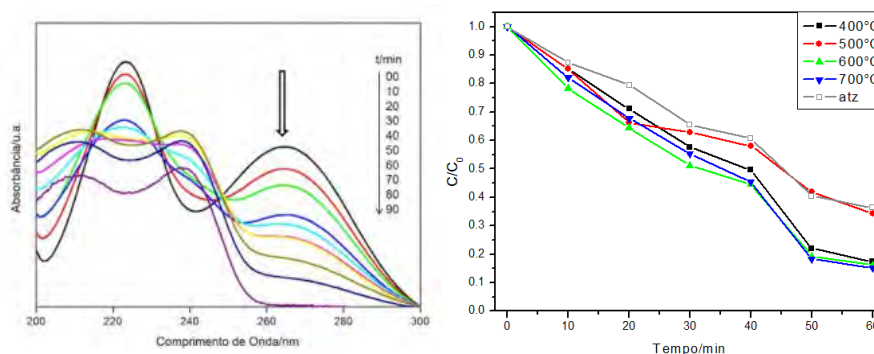


Figura 5. Espectro da degradação de Atrazina (esquerda) e gráfico C/C_0 evidenciando a eficiência da degradação.

Através das características dos gráficos C/C_0 por tempo, considerou-se a fotodegradação da atrazina como uma reação de 1ª ordem. Utilizando as relações obtidas C/C_0 e a equação de cinética de 1ª ordem, foram calculadas as constantes de reação (k), ou neste caso, as constantes de degradação. Os valores de k obtidos foram padronizados para a fotólise direta da atrazina com valor de k igual a $0,0062 \text{ min}^{-1}$ e alguns dos valores mais expressivos são os das amostras sintetizadas pelo MPP utilizando 3 mols de AC pra cada mol de Nb e cristalizada a 700°C , k é igual a $0,0120 \text{ min}^{-1}$.

4. Conclusões

De acordo com os resultados apresentados na seção anterior, na literatura utilizada e nos objetivos propostos, pode se concluir que:

- A maioria das NPs de Nb_2O_5 sintetizadas pelos MPP e MD apresentaram potencial para a aplicação como fotocatalisadores de POAs;
- Em relação as fases do Nb_2O_5 obtidas e caracterizadas, as três, $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{TT-Nb}_2\text{O}_5$ e $\text{T-Nb}_2\text{O}_5$; apresentaram respostas fotocatalíticas promissoras do ponto de vista da velocidade de degradação do poluente em questão.
- O MPP mostrou-se como método em que foram sintetizados os fotocatalisadores mais eficientes, mais especificamente quando utilizou-se a proporção de 3 mols de AC por mol de Nb.

Agradecimentos

CAPES, CNPq, Embrapa e UFSCar.

Referências

- BRAYNER, R.; BOZON-VERDURAZ, F. Niobium pentoxide prepared by soft chemical routes: morphology, structure, defects and quantum size effect. *Physical Chemistry Chemical Physics*, v. 5, n. 7, p. 1457-1466, 2003.
- CARNEIRO, F. et al. Dossiê ABRASCO - Um alerta sobre os impactos dos agrotóxicos na saúde. Agrotóxicos, saúde, ambiente e sustentabilidade. Rio de Janeiro: ABRASCO. Parte 2.
- JEHNG, J. M.; WACHS, I. E. Structural Chemistry and Raman-Spectra of Niobium Oxides. *Chemistry of Materials*, v. 3, n. 1, p. 100-107, Jan-Feb 1991..
- LAGALY, G. Pesticide-clay interactions and formulations. *Applied Clay Science*, v. 18, n. 5-6, p. 205-209, May 2001.
- PELIZZETTI, E. et al. Photocatalytic degradation of atrazine and other S-Triazines herbicides. *Environmental Science & Technology*, v. 24, n. 10, p. 1559-1565, Oct 1990.
- PEREIRA, S. V. Degradação da Atrazina Pelo Processo UV/ H_2O_2 e Ozônio, Identificação dos Intermediários e Avaliação da Atividade Estrogênica. 2011. 168 Tese de doutorado (Tese de Doutorado). Programa de Pós-graduação em Engenharia Química - UFRJ, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.
- ZHAO, Y. et al. Nanostructured Nb_2O_5 catalysts. *Nano Reviews*, v. 3, n. 17631, 2012.



OBTENÇÃO DE NANOCOMPÓSITO DE HIDROXIAPATITA/ Nb_2O_5 PARA APLICAÇÃO NA FOTODEGRADAÇÃO DE PESTICIDAS

H.C. Musetti¹, T.B. Fonseca¹, L.F.N. Júnior¹, E.W. dos Reis¹, E.C. Paris²

(1) Universidade Federal de São Carlos, UFSCar, Rodovia Washington Luís, km 235, 13565-905, São Carlos, SP, henriquemusetti@gmail.com, thamybarcellos@ig.com.br, ericodosreis@hotmail.com

(2) Embrapa Instrumentação, Rua Quinze de Novembro, 1452, 13560-970, São Carlos, SP, elaine.paris@embrapa.com.br

Resumo: A busca por metodologias e tecnologias de tratamento de águas que possibilitem remoção eficiente ou a completa mineralização de poluentes orgânicos tem sido crescente. Assim, o presente trabalho objetivou avaliar a atividade fotocatalítica de nanopartículas de Hidroxiapatita (HAP) ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$), inicialmente puras, na degradação do pesticida Atrazina e, posteriormente, impregnadas com Óxido de Nióbio (Nb_2O_5), a fim de verificar se o nanocompósito assim obtido possibilitaria otimização no processo fotocatalítico do pesticida supracitado. Os testes de degradação foram conduzidos em solução aquosa de Atrazina em presença de amostras de: HAP (coprecipitada e hidrotermalizada por 02h e 12h), Nb_2O_5 (obtido via método dos precursores poliméricos e hidrotérmico) e de nanocompósitos com diferentes relações de massa de HAP: Nb_2O_5 obtidos pelos métodos dos precursores poliméricos e hidrotérmico em diferentes quantidades em massa. Os resultados obtidos mostraram que foram obtidas nanopartículas de HAP por coprecipitação e de Nb_2O_5 pelo método dos precursores poliméricos e hidrotérmico, monofásicas e cristalinas, sendo passíveis de aplicação em fotocatalise heterogênea para a degradação da Atrazina. Foi possível a obtenção dos compósitos com diferentes relações de massa de HAP: Nb_2O_5 pelo método dos precursores poliméricos e por hidrotermalização, sendo que estes apresentaram eficiência inferior à HAP e ao Nb_2O_5 puro sintetizado por estes métodos.

Palavras-chave: hidroxiapatita, pentóxido de nióbio, atrazina, pesticida, fotocatalisadores.

OBTAINING HYDROXIAPATITE/ Nb_2O_5 NANOCOMPOSITE FOR APPLICATION IN PHOTODEGRADATION OF PESTICIDES

Abstract: The follow for methods and water treatment technologies that enable efficient removal or complete mineralization of organic pollutants have been increasing. Thus, the present study aimed to evaluate the photocatalytic activity of nanoparticles of hydroxyapatite (HAP) ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$), initially pure, on degradation of the pesticide Atrazine and subsequently impregnated with Niobium Oxide (Nb_2O_5) in order to verify if the nanocomposite obtained enable optimization in photocatalytic process of the pesticide. The degradation tests were conducted in aqueous solution of atrazine with the presence of samples of: HAP (coprecipitated and hydrothermalized for 02h and 12h), Nb_2O_5 (produced by hydrothermal and polymeric precursors methods) and nanocomposites with various weight ratios of HAP: Nb_2O_5 obtained by the polymeric precursors and hydrothermal methods in different weight proportions. The results showed that HAP nanoparticles were obtained by coprecipitation and Nb_2O_5 by polymeric precursors and hydrothermal methods, single phase and crystalline, being capable of application in heterogeneous photocatalysis for the degradation of Atrazine. Were possible obtain the composites with different mass HAP: Nb_2O_5 by polymeric precursors and hydrothermal methods, and these had significantly lower efficiency than pure HAP and Nb_2O_5 synthesized by these methods.

Keywords: hydroxyapatite, niobium pentoxide, atrazine, pesticide, photocatalysts.

1. Introdução

Os pesticidas são considerados como a segunda maior fonte de contaminação de água potável nos países em desenvolvimento (RIBEIRO *et al.*, 2009).

A Atrazina é um herbicida sintético utilizado na agricultura para o controle de ervas daninhas (REZENDE *et al.*, 1999) em culturas como cana-de-açúcar, soja, milho, algodão, feijão etc. (REZENDE *et al.*, 1999 e SANTANA *et al.*, 2003).

Tanto a Atrazina como seus produtos de degradação por radiação ultravioleta são de elevada toxicidade para os seres vivos (SANTANA *et al.*, 2003) e são classificados, ambientalmente, como micropoluentes (REZENDE *et al.*, 1999).

A hidroxiapatita é um pó branco de fórmula estequiométrica $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ e razão Ca/P igual a 1,67, sendo o fosfato de cálcio mais estável e menos solúvel de todos (COSTA *et al.*, 2009). Possui sítios ácidos, representados pelos íons Ca^{2+} , e sítios básicos, representados pelos íons PO_4^{3-} , em uma única cela da estrutura cristalina (KIBBY and HALL, 1973), o que favorece sua aplicação em fotocatalise.

O óxido de nióbio (Nb_2O_5) é um semicondutor que apresenta grande absorção de energia na região do ultravioleta, podendo, inclusive, ser utilizado na proteção de materiais sensíveis a esta radiação. O Brasil é o maior produtor mundial de nióbio e, como destaca (NEVES JR., 2011), o nióbio, devido às suas propriedades físicas e químicas tem se apresentado um material interessante para catálise. Especialmente o Nb_2O_5 tem apresentado boa resposta para fotodegradação de moléculas com grupos fenólicos (KARUNAKARAN and DHANALAKSHMI, 2009).

O presente trabalho teve como objetivo sintetizar, caracterizar e avaliar a atividade *fotocatalítica* de nanopartículas de Hidroxiapatita, HAp ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$), inicialmente puras, na degradação do pesticida Atrazina e, posteriormente, impregnadas com Óxido de Nióbio (Nb_2O_5), a fim de verificar se esta impregnação resulta em uma otimização no processo *fotocatalítico* do pesticida supracitado.

O processo de fotodegradação objetivado baseou-se nos Processos Oxidativos Avançados (POAs), em que há a geração de radicais livres altamente oxidantes que levam a quebras sucessivas da estrutura orgânica do substrato inicial até sua completa mineralização ou produção de produtos atóxicos (RIBEIRO *et al.*, 2009). Neste sentido, fotocatalisadores em escala nanométrica são bastante interessantes devido à sua alta área superficial específica, uma vez que a efetividade do processo catalítico em catálise heterogênea depende diretamente deste fator (RIBEIRO *et al.*, 2009).

2. Materiais e Métodos

2.1. Síntese do Nb_2O_5

A obtenção de Nb_2O_5 via método dos precursores poliméricos se deu por meio de reação entre Complexo Amoniacal $\text{NH}_4[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2\text{H}_2\text{O}]\text{H}_2\text{O}_n$ e Ácido Cítrico seguida de adição de Etilenoglicol, sob agitação, à temperatura de aproximadamente 90 °C. Após isto, a viscosidade do poliéster obtido foi ajustada em 11,5 cP. Esta resina foi, então, tratada termicamente à 300 °C (4h) e, posteriormente, à 700 °C (3h).

Nb_2O_5 foi obtido, também, por meio do método hidrotérmico que consistiu na adição de 10 mL de solução NH_4OH à uma solução de Complexo Amoniacal $\text{NH}_4[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2\text{H}_2\text{O}]\text{H}_2\text{O}_n$ sob agitação. Tal mistura reacional foi tratada termicamente por 12h sob temperatura de 200 °C. O produto obtido desta forma foi posteriormente lavado, centrifugado e seco.

2.2. Síntese da Hidroxiapatita (HAP)

As nanopartículas de HAP foram sintetizadas pelo método de *coprecipitação* (COP) seguida do envelhecimento por *hidrotérmica* (150 °C por 0, 2 e 12 h). O procedimento consistiu em promover, inicialmente, reação entre sais de fosfato controlando-se o pH (11) com NH_4OH em presença de N_2 (Equação 1).



2.3. Síntese do Compósito $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{:HAP}$ (COP)

As metodologias para a obtenção dos compósitos foram as mesmas descritas em 2.1. Entretanto, à metodologia dos precursores poliméricos acrescentou-se uma etapa de adição de certa massa de HAP (COP) à resina obtida, antes do tratamento térmico desta, a fim de obter compósitos com relações massa/massa iguais a $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{:HAP}$ (COP) (4:1) e $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{:HAP}$ (COP) (6:1) e no caso da metodologia hidrotérmica, quantidade de HAP (COP) para a obtenção de compósitos nas proporções supramencionadas foi adicionada ao meio reacional antes do tratamento térmico desta.

2.4. Caracterização

Os pós do sistema $\text{HAP:Nb}_2\text{O}_5$, assim como os pós de HAP e Nb_2O_5 foram submetidos às seguintes técnicas de caracterização: Difração de raios X (DRX); Espectrofotometria na região do infravermelho; Microscopia Eletrônica de Varredura com Fonte de Emissão de Campo (MEV-FEG).

2.5. Ensaios de fotocatalise heterogênea

Para a avaliação da efetividade dos materiais sintetizados (HAP, Nb_2O_5 e $\text{HAP:Nb}_2\text{O}_5$) para fotocatalise empregou-se os mesmos com massas variando de 0,01 a 0,1 g em um volume de 70 mL de solução (5 mg L⁻¹) do pesticida atrazina (Aldrich, 98,8%).

As medidas foram realizadas sob radiação ultravioleta-visível (UV-Vis), em um reator fotocatalítico constituído por uma câmara de madeira. No interior do reator foram acopladas seis lâmpadas, que emitiram radiação UVC (Lamps Phillips TUV, 15 W, intensidade máxima em 254 nm). Sob a câmara foram inseridos agitadores

magnéticos, nos quais foram posicionados os béqueres de 100 mL. Além disso, foi acoplado um sistema de resfriamento à mesma, a fim evitar o superaquecimento.

A eficiência da degradação foi acompanhada por espectrofotometria UV-Vis, utilizando o espectrofotômetro Shimadzu UV-1601PC.

3. Resultados e Discussão

A seguir, estão apresentados os resultados obtidos pela técnica de espectrofotometria na região do infravermelho das nanopartículas sintetizadas, que foi empregada como ferramenta adicional à difração de raios X e à espectroscopia Raman, para confirmar a formação das fases HAP e Nb_2O_5 , individuais e nos compósitos, e a possível presença de espécies adsorvidas na superfície das amostras.

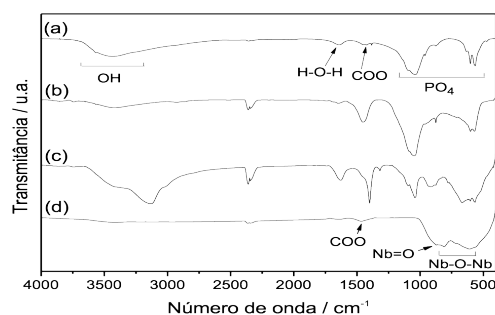


Figura 1. Espectros na região do infravermelho (FTIR) das amostras de HAP coprecipitada a temperatura ambiente (a) e obtidas via precursores poliméricos a 700°C por 3 h: 1:4PP (b), 1:6PP (c) e Nb2O5PP (d).

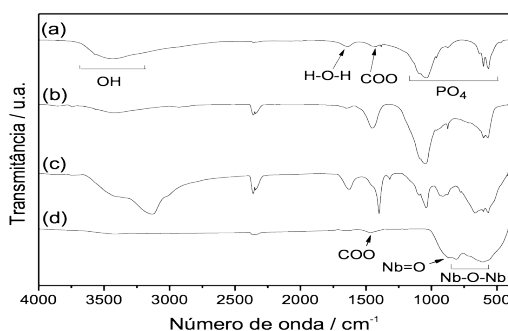


Figura 2. Espectros na região do infravermelho (FTIR) das amostras de HAP coprecipitada a temperatura ambiente (a) e hidrotermalizadas a 200°C por 12 h: 1:4H12 (b), 1:6H12 (c) e Nb2O5H12(d).

Assim como no método dos precursores poliméricos (Figura 1bc), verifica-se que nos compósitos obtidos por hidrotermalização (Figura 2bc) estão presentes as bandas da HAP e do Nb_2O_5 , sugerindo que a impregnação ocorreu, como desejado.

A Figura 3 apresenta os resultados obtidos na fotodegradação da atrazina (5 mg L^{-1}) na presença de 0,01 g de HAP, Nb_2O_5 (PP e H12), dos compósitos 1:4 (PP e H12) e 1:6 (PP e H12). Observa-se que os compósitos obtidos não potencializaram significativamente processo de fotodegradação da atrazina. A presença de Nb_2O_5 PP e de HAP influenciou mais intensamente este processo do que qualquer nanocompósito sintetizado por esta metodologia.

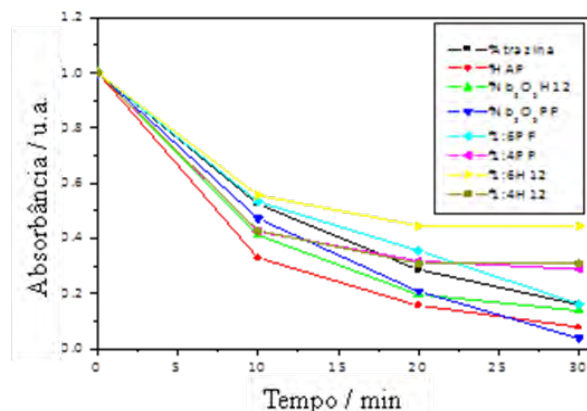


Figura 3. Curva de fotodegradação da atrazina sob radiação ultravioleta na presença de 0,01 g de Hidroxiapatita (HAP), Nb_2O_5 (PP e H12), dos compósitos 1:4 (PP e H12) e 1:6 (PP e H12).

Tabela 1. Valores das constantes de velocidade para a degradação da atrazina na presença de 0,01 g do fotocatalisador (calculadas considerando que este processo é de pseudo primeira-ordem).

Amostra	k / min ⁻¹
HAP	0,00785
Nb ₂ O ₅ PP	0,01310
1:4PP	0,00246
1:6PP	0,00498
Nb ₂ O ₅ H12	0,00507
1:4H12	0,00246
1:6H12	0,00137

Composição 1:4 = 1HAP:4Nb₂O₅; Composição 1:6 = 1HAP:6Nb₂O₅; PP = Sintetizado pelo método dos Precursores Poliméricos; H12 = Sintetizado por hidrotermalização.

4. Conclusões

Os resultados obtidos permitiram concluir que foram obtidas nanopartículas de HAP por coprecipitação e de Nb₂O₅ pelo método dos precursores poliméricos e hidrotermal, monofásicas e cristalinas, sendo passíveis de aplicação em fotocatalise heterogênea para a degradação da atrazina. Foi possível a obtenção dos compósitos com diferentes relações de massa de HAP:Nb₂O₅ pelo método dos precursores poliméricos e por hidrotermalização, sendo que estes apresentaram menor eficiência nos ensaios de fotocatalise que a HAP e o Nb₂O₅ puro sintetizado por estes métodos. Fato este, que foi atribuído à possível adsorção da atrazina pela HAP, diminuindo a eficiência do processo.

Agradecimentos

CNPq, Embrapa (Projeto Embrapa Nº 03.11.01.027.00.00).

Referências

- RIBEIRO, C. *et al.* Nanoestruturas em fotocatalise: uma revisão sobre estratégias de síntese de fotocatalisadores em escala nanométrica. *Quim. Nova*, v.32, n. 8, p.2181-2190, 2009.
- REZENDE, M. O. O.; LANDGRAF, M. D.; JAVARONI, R. C. A. Comportamento dos herbicidas atrazina e alaclor aplicados em solo preparado para o cultivo de cana-de-açúcar. *Quim. Nova*, v.22, p.58-64, 1999.
- SANTANA, H.; BONANCÊA, C. E.; TAKASHIMA, K. Fotocatalise eletroquímica de atrazina sobre dióxido de titânio: efeito de diferentes parâmetros experimentais. *Quim. Nova*, v. 26, n. 6, p.807-811, 2003.
- COSTA, A. C. F. M. *et al.* Hidroxiapatita: obtenção, caracterização e aplicações. *Revista Eletrônica de Materiais e Processos*, v. 4.3, p.29-38, 2009.
- KIBBY, L.C.; HALL, K.W. Dehydrogenation of alcohols and hydrogen transfer from alcohols to ketones over hydroxyapatite catalysts. *J. Catal.* 31, p.65-73, 1973.
- NEVES JÚNIOR, L. F. Síntese de Nb₂O₅ nanoparticulado para a degradação de pesticidas. 48 p. Monografia de Conclusão de Curso de Bacharelado em Química Tecnológico. Universidade Federal de São Carlos, UFSCar, São Carlos, 2011.
- KARUNAKARAN, C.; DHANALAKSHMI, R. Selectivity in photocatalysis by particulate semiconductors. *Central European Journal of Chemistry*, v. 7, n. 1, p. 134-137, Mar 2009.



OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE APATITAS NANOMÉTRICAS SINTETIZADAS PELO MÉTODO CITRATO

M.A. Napolitano^{1,2}, E.R. Camargo², C. Ribeiro³

- (1) DMC Importação e Exportação de Equipamentos LTDA, Rua Sebastião de Moraes 831, 13562-030, São Carlos, SP, quimica1@dmcgroup.com.br
(2) Universidade Federal de São Carlos, DQ/UFSCar, Rodovia Washington Luís SP-310, km 235, 13565-905, São Carlos, SP, camargo@ufscar.br
(3) Embrapa Instrumentação, Rua XV de Novembro, 1452, 13560-970. São Carlos, SP, caue.ribeiro@embrapa.br

Resumo: Apatitas pertencem a uma classe de materiais que podem ser utilizados para várias aplicações na medicina, odontologia e veterinária como implante ósseo devido a suas propriedades de biocompatibilidade e osseointegração. O objetivo deste trabalho foi obter e caracterizar qual tipo de apatita pode-se obter da síntese baseada nos precursores poliméricos. As apatitas nanométricas obtidas foram caracterizadas por DRX, BET, Raman, IV e MEV. Observamos pelos resultados dos experimentos, que os pós obtidos apresentam duas fases, caracterizando a presença de hidroxiapatita e β -TCP com tamanho médio de partícula em 200 nm e área superficial de 20,297 m²/g. Concluímos que o método citrato para obtenção de apatitas é eficiente e que estas podem ser utilizadas em engenharia de tecidos devido a suas características compatíveis com as encontradas no mercado.

Palavras-chave: hidroxiapatita, tricálcio fosfato, osseointegração, precursores poliméricos.

ACHIEVEMENT AND CHARACTERIZATION OF NANOMETRICS APATITES SYNTHESIZED BY CITRATE METHOD

Abstract: Apatites belong to a class of materials that can be used for various applications in medicine, dentistry and veterinary as a bone implants due to its properties of biocompatibility and osseointegration. The aim of this study was to achieve-and characterize types of apatite through the polymeric precursors method. The obtained nanometric apatites were characterized by XRD, BET, Raman, IR and SEM. The results demonstrate that the powders two phases, characterized by the presence of hydroxyapatite and β -TCP with a median particle size of 200 nm and surface area of 20.297 m² / g. We conclude the citrate method used for apatite achievement as an efficient route. Such apatite-based powders could be used for tissue engineering purposes due to its compatible characteristics to the current ones in the market.

Keywords: hydroxyapatite, tricalcium phosphate, osseointegration, polymeric precursors.

1. Introdução

A hidroxiapatita (HAP) está presente nos dentes e ossos dos seres humanos e animais vertebrados, como fase mineral, com uma concentração em torno de 95%, estando em equilíbrio com formadores de ossos “osteoblastos” e outras células ósseas (J. SALEH et al., 2004; A. ALMIRALL et al., 2007; E. C. CARLO et al., 2009). O tricálcio fosfato na fase β (β -TCP) faz parte da síntese óssea, visto que este é um intermediário da produção feita pelos osteoblastos. (M. B. CONZ et al., 2005; S. P. NUKAVARAPU et al., 2009). Essas apatitas foram testadas e bem difundidas pela literatura para osseointegração e biocompatibilidade com diversos tecidos do corpo humano e animais (C.C. VITAL et al., 2006; T.S. DUARTE et al., 2006).

Na saúde humana, uma das áreas que utilizam mais as apatitas para osseointegração é a odontologia, onde se emprega desde o enchimento de ossos quanto na aplicação de pinos para implantes (W. ZHU et al., 2009; A. KASAJ et al., 2008).

Há uma necessidade explícita de conseguir uma melhor biocompatibilidade e osseointegração de apatitas em tecidos humanos e animais, e com isto, tem-se desenvolvido trabalhos com quitosana, ácido polilácidoglicólico, carboximetilcelulose, 4-estireno sulfonato de sódio, entre outros, pois se pode construir “scaffolds” ou “plataformas” de crescimento de tecidos ósseos ou não com estes tipos de materiais junto com células viáveis com os osteoblastos.

Existem diversas maneiras de obtenção destas apatitas, desde as mais simples como reação ácido-base, passando pelas de sol-gel e chegando às mais recentes de precursores poliméricos, pois estas últimas apresentam a vantagem de controle de tamanho das partículas, a possibilidade de altos rendimentos e utilização de materiais

mais simples para produção (M. L. SANTOS et al., 2005; J. C. DE ARAÚJO et al., 2007; E. C. S. RIGO et al., 2010; H.K. VARMA et al., 2005)

Dentre as sínteses citadas uma característica em especial vem sendo trabalhada, as apatitas com morfologia nanométrica chamadas apatitas nanotecnológicas, pois o tamanho nano (10^{-9} m) pode ser mais rapidamente osteointegrado pelos osteoblastos e com menor inflamação, gerando resultados mais rápidos, criando uma satisfação do paciente o quanto antes, visto que cirurgias para reconstrução óssea são doloridas e em quase todas, o paciente perde vários dias de trabalho/estudo.

As sínteses mais conhecidas apresentam análises similares e com boas formas de detecção de apatitas. No presente trabalho, é desenvolvida a técnica de obtenção de apatitas nanométricas via precursores poliméricos (citrato) e as caracterizações foram feitas baseadas nas diversas existentes na literatura, destacando difração de raios X (DRX), espectroscopia de infravermelho (IV), espectroscopia Raman (ER), análise de área superficial (BET) e microscopia eletrônica de varredura (MEV).

2. Materiais e Métodos

Materiais: ácido cítrico (AC) (99% Synth), carbonato de cálcio (CC) (99% Synth), ácido fosfórico (AF) (85% Carloerba), etilenoglicol (EG) (99% Synth) e água deionizada.

Métodos: As apatitas foram sintetizadas pelo método dos precursores poliméricos. A uma solução aquosa 0,3 mol/L de ácido cítrico, aquecida a 60 °C e mantida em agitação, foi adicionado carbonato de cálcio em uma razão molar inicial Ca/P=1,67. Esta razão molar foi obtida da literatura específica, onde se verificou que com esta proporção molar apresentaram maior eficiência, pois é esta da HAP.

Após a solubilização completa, adicionou-se ácido fosfórico, formando uma solução, que foi polimerizada pela adição de etilenoglicol, na razão molar AC:AF:EG: igual a 2:1:1 (211), e deixado por 24 horas sob a mesma temperatura para evaporação da fase solvente água. Também foram feitos mais dois experimentos, onde um se utilizava 0,15 mol/L de AC (111) e o outro também onde esta concentração de AC permaneceu e não foi utilizado o EG para polimerização (110).

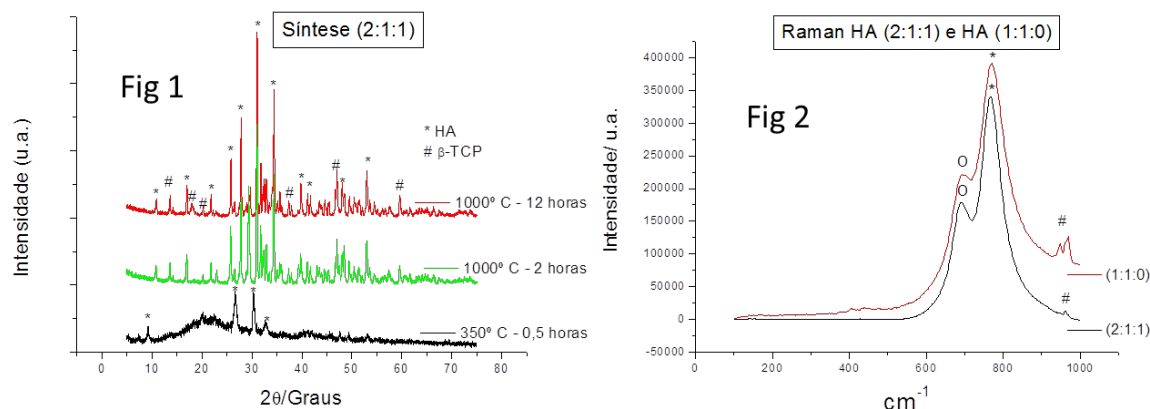
Após a polimerização, o material foi pré-calcinado para eliminação de parte da fração orgânica e formação de um precursor, de coloração cinza escuro, em forno elétrico a 350 °C por 30 minutos, a uma razão de aquecimento de 10 °C/minuto. Este precursor obtido foi macerado em almofariz e pistilo e passado em peneira granulométrica de 90 µm.

Em seguida, foram calcinados em forno elétrico, em temperaturas de 750, 900 e 1000 °C, e em tempos de 1/2, 2 e 12 horas. Os pós obtidos possuem coloração branca, e estes foram deixados sob vácuo em dessecador por 24 horas para depois serem enviados para análises DRX, IV, ER, BET e MEV.

3. Resultados e Discussão

A temperatura escolhida para realização de todas as análises propostas foi a de 1000 °C, pois em pré-análise de DRX, esta apresentou melhor cristalinidade frente às outras, possuindo no espectro picos mais característicos e conformados.

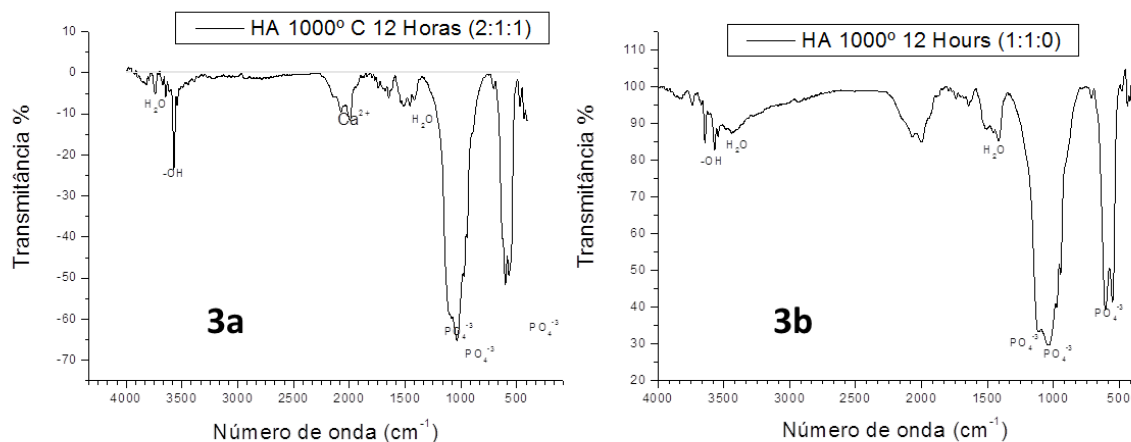
Resultados DRX: Podemos ver as análises de DRX do precursor inicial e de dois tempos de queima, 2 e 12 horas a 1000° C na Figura 1. Verifica-se a presença de dois picos característicos de apatitas em 28 e 30 graus na fase precursora e picos característicos de hidroxiapatita e β-TCP na temperatura de 1000 °C.



Figuras 1 e 2. DRX Precursor e 2 tipos de queima da síntese (211). * indica os picos da HAP. Os picos não marcados são do β-TCP e Raman de 2 tipos de síntese (211) e (110). * indica os picos da HAP, ° picos do β-TCP e # picos do CaO.

Resultados Raman: A Figura 2 ilustra duas análises de espectroscopia Raman, uma com o EG (211) e outro sem o EG (110). Podem-se observar picos característicos da hidroxiapatita em 790 cm^{-1} , de β -TCP em 690 cm^{-1} e um pouco de óxido de cálcio (CaO) em 930 e 950 cm^{-1} .

Resultados IV: As Figuras 3a e 3b ilustram a espectroscopia no Infra Vermelho de duas rotas, com e sem EG respectivamente. Podem-se perceber picos característicos de íons fosfatos (PO_4^{3-}) pertencentes à HAP e β -TCP, (OH) pertencente à HAP e H_2O .



Figuras 3a e 3b. Espectro da síntese com etilenoglicol (211) a $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ - 12 horas e Espectro da síntese sem etilenoglicol (110) a $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ - 12 horas, respectivamente.

Resultados BET: Na Tabela 1 estão datados os dados das três sínteses para comparação de área superficial. Verifica-se que o melhor resultado, neste caso, foi o da síntese (111), com área superficial de $20,297\text{ m}^2/\text{g}$, indicando que teoricamente, este tipo de apatita teria maior área de contato para ser absorvida em implantes ósseos.

Tabela 1. Resultados da análise de BET. * indica melhor resultado.

	AC inicial	Metade de AC	Metade de AC e sem EG
Ácido Cítrico	2	1	1
Carbonato de Cálcio/Ácido Fosfórico	1	1	1
Etilenoglicol	1	1	0
Área Superficial (m^2/g)	16.061	20.297*	15.676

Resultados MEV: As Figuras 4a, 4b, 4c e 4d ilustram as MEV do precursor, síntese (211) com duas fases, síntese (211) focada nas partículas mais “esféricas” e (211) focada nas partículas com formas de “escamas” respectivamente. Isto nos demonstra que temos duas fases presentes na síntese final, sendo a figura 4c a HAP e a Figura 4d o β -TCP.

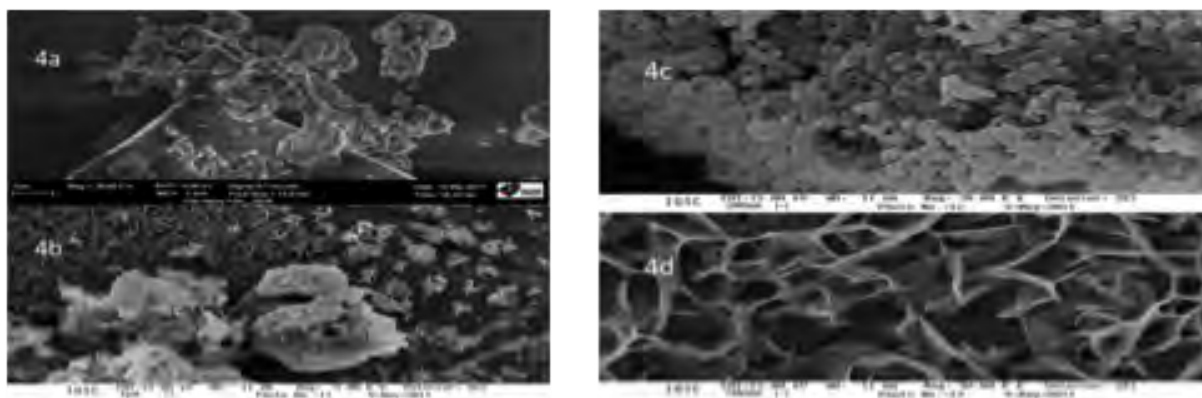


Figura 4. Precursor $350\text{ }^{\circ}\text{C}$ - 30 min. (4a); Síntese (211) $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ - 12 h (4b); Síntese (211) $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ - 12h, foco partículas “esféricas” (4c), Síntese (211) $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ - 12 h, foco partículas “escamas” (4d)

4. Conclusões

Dada a metodologia de obtenção de materiais nanométricos via citrato, concluímos com este trabalho que apatitas, destacando-se a hidroxiapatita e o β -TCP, podem ser sintetizadas.

Os resultados das análises realizadas indicam uma mistura de fases destas apatitas, que se pode ver claramente na análise morfológica através de microscopia eletrônica.

Como a absorção e osseointegração são conseguidas por ambas as fases citadas, classificamos os produtos finais como viáveis, visto que na síntese óssea pelos osteoblastos ambas são utilizadas, mas há uma necessidade de trabalhos para comprovar sua biocompatibilidade e aplicação “in vivo”.

Agradecimentos

Os autores agradecem a DMC Importação e Exportação de Equipamentos por fornecer equipamentos e reagentes para as sínteses e apoio financeiro; A UFSCar pelas análises de IV e Raman; a Embrapa Instrumentação pelas análises de DRX e MEV.

Referências

- ALMIRALL, A.; DELGADO, J. A.; ALFONSO, A. “Fosfatos de cálcio porosos: Métodos de Preparación”, VII Congreso de la Sociedad Cubana de Bioingeniería, Habana 2007, artículo T062.
- CARLO, E. C.; BORGES, A. P. B.; POMPERMEYER, L. G.; MARTINEZ, M.M.M.; ELEOTÉRIO, R.B.; NEHME, R.C.; MORATO, G.O. “Compósito para fabricação de implantes reabsorvíveis para osteossíntese: avaliação da biocompatibilidade em coelhos”, *Ciência Rural*, v.39, n.1, jan-fev, 2009.
- CONZ, M. B.; GRANJEIRO, J. M.; SOARES, G. A. “Physicochemical characterization of six commercial hydroxyapatites for medical-dental applications as bone graft”, *J. Appl Oral Sci*, 2005; 13(2): 136-40.
- DE ARAÚJO, J. C.; SENA, L.; BASTOS, I. N.; SOARES, G.D.A. “Síntese da hidroxiapatita e refinamento estrutural por difração de raios-X”, *Quím. Nova*, Vol. 30, nº 8, 1853-1859, 2007.
- DUARTE, T. S.; BORGES, A. P. B.; LAVOR, M. S. L.; FILGUEIRAS, R.; TSIOMIS, A.C.; OLIVEIRA, F.L.; PONTES, K.C.S. “Osteointegração da hidroxiapatita sintética no processo alveolar da mandíbula de cães: aspectos histológicos”, *Arq. Brás. Méd. Vet. Zootec.*, v.58, n.5, p.849-853, 2006.
- KASAJ, A.; WILLERSHAUSEN, B.; REICHERT, C.; ROHRIG, B.; SMEETS, R.; SCHMIDT, M. “Ability of nanocrystalline hydroxyapatite paste to promote human periodontal ligament cell proliferation”, *Journal of Oral Science*, Vol. 50, Nº. 3, 279-285, 2008.
- NUKAVARAPU, S. P.; KUMBAR, S. G.; BROWN, J. L.; KROGMAN, N.R.; WEIKEL, A.L.; HINDENLANG, M.D.; NAIR, L.S.; ALLCOCK, H.R.; LAURENCIN, C.T. “Polyphosphazene/Nano-Hydroxyapatite Composite Microsphere Scaffolds for Bone Tissue Engineering”, *Biomacromolecules*, 2008 July 9(7): 1818–1825.
- RIGO, E. C. S.; GEHRKE, S. A.; CARBONARI, M. “Síntese e caracterização de hidroxiapatita obtida pelo método da precipitação”, *Ver. Dental Press Periodontia Implantol.*, Maringá, v.1, n. 3, p. 39-50, jul./ago./set. 2007.
- SALEH, J.; WILLKE, L. W.; BASSANI, I. A.; KRAETHER, L.; MOLZ, R. F.; SANTOS, L. A. “Obtenção e avaliação de hidroxiapatita in vivo”, XVI Congresso Brasileiro de Ciência e Engenharia de Materiais, Porto Alegre – RS 28 de novembro a 02 de dezembro de 2004.
- SANTOS, M. L.; FIORENTINO, A. O.; SAEKI, M. J.; APARECIDA, A. H.; LIA FOOK, M. V.; GUASTALDI, A. C. “Síntese de hidroxiapatita pelo método sol-gel utilizando precursores alternativos: nitrato de cálcio e ácido fosfórico”, *Ecl. Quím.*, São Paulo, 30(3): 29-35, 2005.
- VARMA, H. K. ; BABU, S. S. “Synthesis of calcium phosphate bioceramics by citrate gel pyrolysis method”, *Ceramics International*, 31 (2005) 109–114.
- VITAL, C. C.; BORGES, A. P. B.; C.C. FONSECA, C. C.; TSIOMIS, A.C.; CARVALHO, TB.; FONTES, E.B.; SENA, M.P.; FÓFANO, G. “Biocompatibilidade e comportamento de hidroxiapatita em falha óssea na urina de coelhos”, *Arq. Brás. Méd. Vet. Zootec.*, v.58, n.2, p.175-183, 2006.
- ZHU, W.; XIAO, J.; WANG, D.; LIU, J.; XIONG, J.; LIU, L.; ZHANG, X.; ZENG, Y. “Experimental study of nano-HA artificial bone with different pore sizes for repairing the radial defect”, *International Orthopaedics (SICOT)* (2009) 33:567–571.



AValiação da Nanotoxicidade Ambiental de Hidroxiapatita Nanoestruturada Aplicada como Fertilizante Mineral

F.F. Pereira¹, D.S. Corrêa², M.D. Ferreira², E.C. Paris²

(1) Universidade Federal de São Carlos, UFSCar, Rodovia Washington Luiz, km 235, 13565-905, São Carlos, SP, flabio08@gmail.com

(2) Embrapa Instrumentação, Rua XV de novembro, 1452, 13560-970, São Carlos, SP, daniel.correa@embrapa.br, marcos.david@embrapa.br, elaine.paris@embrapa.br

Resumo: As nanopartículas de hidroxiapatita (HAP) podem atuar como fertilizantes nanoestruturados, os quais são uma alternativa promissora para substituir os fertilizantes convencionais, uma vez que apresentam inúmeras vantagens. Entretanto, quando as nanopartículas interagem com o meio ambiente, especialmente com os corpos de água, podem apresentar alterações em suas propriedades de superfície levando a um potencial aumento do nível de toxicidade ambiental. Dessa forma, é extremamente importante se avaliar o comportamento dos nanofertilizantes quando dispostos no ambiente aquático, e os efeitos tóxicos gerados para as microalgas, as quais integram a produtividade primária. O objetivo geral é sintetizar e caracterizar a hidroxiapatita nanoestruturada e avaliar a nanotoxicidade ambiental utilizando como organismo-teste a microalga da espécie *Pseudokirchneriella subcapitata*. O crescimento algáceo sofreu significativa inibição quando as microalgas foram expostas às concentrações mais elevadas de nanopartículas de HAP, as quais apresentaram grande formação de aglomerados/agregados e elevada área superficial. Concluiu-se que as diferentes concentrações de nanopartículas de HAP utilizadas influenciaram fortemente no efeito tóxico gerado para a espécie *P. subcapitata*.

Palavras-chave: toxicidade, nanopartículas, fertilizante, hidroxiapatita.

EVALUATION OF THE ENVIRONMENTAL TOXICITY OF NANOSTRUCTURED HYDROXYAPATITE APPLIED AS MINERAL FERTILIZER

Abstract: Hydroxyapatite (HAP) nanoparticles act as nanostructured fertilizers, which are a promising alternative for replace conventional fertilizers, since it presents numerous advantages. However, when the nanoparticles interact with the environment, especially with the water bodies, may present changes in their surface properties leading to an increasing potential in the environmental toxicity level. Therefore, it is extremely important to evaluate the behavior of nanofertilizers when disposed in the aquatic environment, and the toxic effects generated for microalgae, which integrate primary productivity. The general objective is to synthesize and characterize nanostructured hydroxyapatite and evaluate environmental nanotoxicity using as test organism the microalgae specie *Pseudokirchneriella subcapitata*. The inhibition algal growth was significant when microalgae were exposed to higher concentrations of PAH nanoparticles, which presented large formation of agglomerates / aggregates and high surface area. It was concluded that different concentrations of PAH nanoparticles influenced strongly in toxic effect generated for the specie *P. subcapitata*.

Keywords: toxicity, nanoparticles, fertilizer, hydroxyapatite.

1. Introdução

As tecnologias emergentes, como a nanotecnologia, especialmente o uso de nanopartículas apresentam riscos potenciais para o meio ambiente e consequentemente para a saúde humana (DUNPHYGUZMAAN et al., 2006). Sendo assim, o crescimento da indústria de nanomateriais manufaturados desperta a preocupação sobre a possibilidade da entrada destes no meio ambiente, ocasionando impacto final para a biota.

Sabe-se que quando inseridos no ambiente natural, os nanomateriais sofrem alterações no tamanho da partícula, na forma, na carga de superfície e no controle crítico da biodisponibilidade (BATLEY et al., 2011). Estrutura, composição, concentrações, solubilidade e maior área superficial influenciam na toxicidade das nanopartículas (TAYLOR, K. M.; BANFIELD, J. F., 2006; MAYO et al., 1999).

O composto hidroxiapatita (HAP), de fórmula química $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ é um material biocerâmico e constituinte mineral natural. É uma das maiores fontes do macronutriente fósforo fornecidas em aplicações agrícolas, especialmente na indústria de fertilizantes (COSTA et al., 2009). Kottogoda et al. (2011) ressalta que há grande interesse tecnológico e econômico em sintetizar nanopartículas de HAP para a área agrícola, pois são uma alternativa promissora para substituir os fertilizantes convencionais uma vez que apresentam inúmeras vantagens,

dentre elas, regular a liberação de nutrientes, além de serem mais eficientes que os adubos convencionais, amenizarem a produção de resíduos, e consequentemente os custos de proteção ambiental (TARAFDAR, et al., 2013; CHINNAMUTHU; MURUGESA BOOPATHI, 2009).

Gong et al. (2011) evidenciam que a toxicidade nos recursos hídricos é consideravelmente mais vulnerável à contaminação por nanomateriais, apresentando grande potencial tóxico, especialmente para as microalgas, as quais compõem os produtores primários da cadeia trófica aquática. Portanto, o estudo tem por objetivo sintetizar, caracterizar a HAP nanoestruturada como nanofertilizante e investigar em sua totalidade o seu comportamento quando disposta no ambiente aquático e os efeitos tóxicos gerados para a microalga *Pseudokirchneriella subcapitata*.

2. Materiais e Métodos

As nanopartículas de HAP foram obtidas empregando-se o método de Coprecipitação por via úmida. Desta maneira, foram feitas suspensões baseadas na hidrólise do sal dos íons de interesse (Ca^{2+} e P^{5+}). Inicialmente, foram preparadas soluções aquosas de nitrato de cálcio e de fosfato de amônio. A seguir, gotejou-se a solução de fosfato de amônio à solução de nitrato de cálcio sob fluxo constante de gás nitrogênio. Durante esse processo de síntese, controlou-se o pH do meio reacional com a adição do hidróxido de amônio, a fim de que fosse mantido em um valor igual a 11. Após o término da síntese o precipitado foi lavado várias vezes até atingir o pH neutro, centrifugado e seco em estufa a 40°C. As amostras de HAP foram analisadas pela técnica de difração de raios-X (DRX), utilizando um difratômetro da Shimadzu, modelo XRD-6000, sendo as condições operacionais com ângulo variando de 5° a 80° (2 θ) e velocidade de 1°/min. Para a determinação da morfologia das nanopartículas foi utilizado a microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo (MEV/FEG) em um microscópio JEOL, modelo JSM-6701F. O método de Brunauer, Emmett e Teller (BET) foi realizado para a obtenção da área superficial e a carga coloidal superficial foi determinada através da análise de Potencial Zeta.

Bioensaio de nanotoxicidade com a microalga *P. subcapitata* foram realizados para a amostra de HAP coprecipitada no período de 72 horas e 96 horas, em diferentes concentrações estabelecidas para cada bioensaio. A norma utilizada foi a preconizada pela OECD (2011), com algumas adaptações, tais como duração do bioensaio, número de réplicas para tratamentos e controles e meio de cultivo empregado.

3. Resultados e Discussão

3.1. Caracterização estrutural e morfológica das nanopartículas de HAP

A Figura 1 apresenta o difratograma da amostra de HAP coprecipitada. Obteve-se a HAP monofásica com estrutura hexagonal de acordo com a ficha cristalográfica JCPDS (*Joint Committee on Powder Diffraction Standards*) n° 09-432. Notou-se que os picos estavam pouco definidos devido a amostra se apresentar menos cristalina.

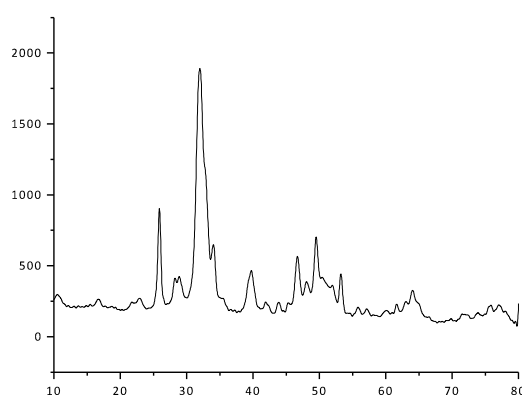


Figura 1. Difratograma de raios-X da amostra de HAP obtida por coprecipitação.

O valor de potencial Zeta obtido foi de -28,2 mV, que é coerente com o esperado, evidenciando estabilidade de carga superficial em suspensão, uma vez que para valores maiores (ou menores) que ± 30 são considerados estáveis. A área superficial obtida foi de 118,1 (± 05) m² g⁻¹, a qual foi elevada, devido a amostra não ter sofrido tratamento hidrotérmico, mantendo partículas de menor tamanho.

As imagens morfológicas obtidas por MEV/FEG apresentaram grandes aglomerados/agregados de nanopartículas de HAP, com formato semelhante a agulhas nanoestruturadas, porém sem área de contorno definida. Por isso não foi possível obter histogramas de distribuição do diâmetro das partículas (Figura 2).

No trabalho de Santos (2013) também houve a formação de aglomerados/agregados de nanopartículas de HAP, devido ao próprio método de síntese empregado. A amostra apresentou-se mais amorfa (MARTIN; DELETTE; BOUVARD, 2006; KONG; MA; BOEY, 2002). O valor da área superficial obtida corroborou com os valores próximos encontrados na literatura para a HAP coprecipitada.

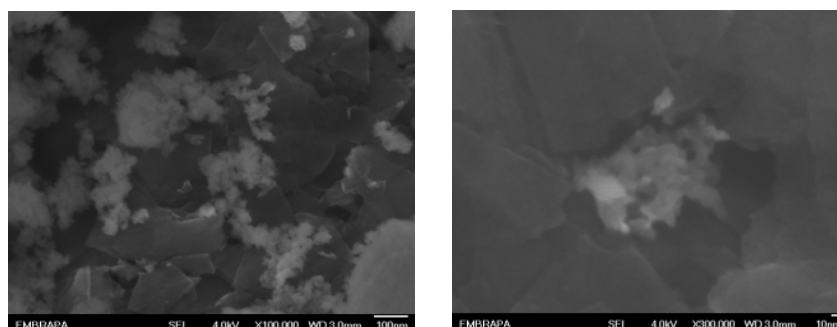


Figura 2. Imagem de microscopia eletrônica da amostra de HAP coprecipitada.

3.2. Bioensaios de nanotoxicidade

3.2.1. Curvas de crescimento

Os ensaios de biocrescimento da alga *P. subcapitata* com crescimento da densidade celular até 72 h e 96 h são apresentados na Figura 3.

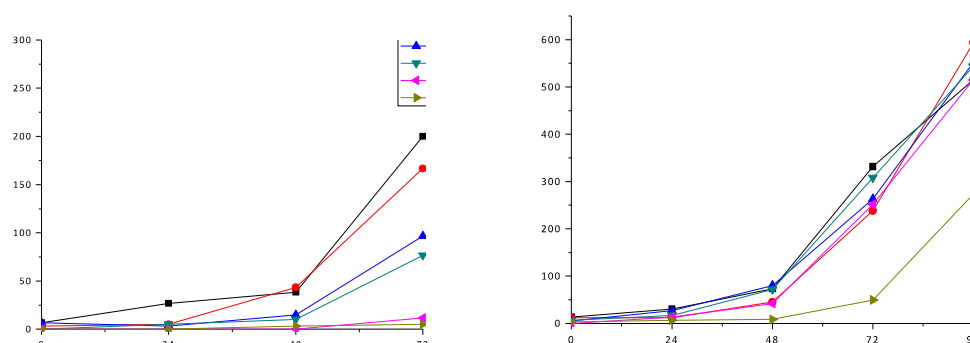


Figura 3. Curvas de crescimento da microalga *P. subcapitata* referente ao controle e aos respectivos tratamentos para os períodos de 72 e 96 horas, respectivamente.

3.2.2. Análise estatística

A análise estatística dos experimentos da microalga *P. subcapitata* com crescimento monitorado por 72 e 96h para diversas concentrações de HAP são apresentadas na Tabela 1.

Tabela 1. Valores do teste estatístico ANOVA (F) e do teste de Tukey (p) obtidos para o bioensaio de nanotoxicidade com a microalga *P. subcapitata* exposta às nanopartículas de HAP coprecipitada ao longo de 72 e 96 horas.

72 horas			96 horas		
	F	(p)		F	(p)
T 0,005%	0.8936	0.5995	T 0,001%	0.4058	0.5619
T 0,01%	8.3565	0.0448*	T 0,0025%	0.2663	0.6347
T 0,025%	8.1395	0.0465*	T 0,005%	0.1333	0.7304
T 0,050%	36.4448	0.0051*	T 0,01%	0.0203	0.8882
T 0,075%	40.4082	0.0044*	T 0,02%	6.5495	0.0626

Teste Tukey ($p \leq 0.05$)

Os bioensaios com nanopartículas de HAP coprecipitada constatarem uma significativa inibição do crescimento da microalga *P. subcapitata* quando exposta a concentrações maiores no período de 72 horas. Diminuindo as concentrações, as microalgas tiveram um comportamento contrário, crescendo mais próximas ao controle, conforme comprovado nos resultados acima mencionados. O teste de Tukey comprovou significância estatística na exposição de 72 horas a partir da concentração 0,01%, a qual causou diminuição acentuada na densidade celular da microalga *P. subcapitata*. Brito (2011) também observou que esta mesma espécie de microalga sofreu maior inibição do crescimento quando exposta a maiores concentrações de metais como Cd e Zn. Em Wang et al. (2008)

também observou-se que em menores concentrações de nanopartículas de dióxido de titânio (TiO₂) e quantum dots (QDs) houve um aumento na densidade celular da microalga da espécie *Chlamydomonas reinhardtii*.

4. Conclusões

As nanopartículas de HAP sintetizadas pelo método de Coprecipitação, quando em maiores concentrações apresentaram maior efeito tóxico para a microalga *P. subcapitata*.

Agradecimentos

Os autores agradecem à Fundação de Amparo a Pesquisa do Estado de São Paulo – FAPESP, pela bolsa de doutorado concedida. Processo Nº 2013/17528-8.

Referências

- BATLEY, G. E.; GRAEME, E.; KIRBY, J. K.; MCLAUGHLIN, M. J. Fate and Risks of Nanomaterials in Aquatic and Terrestrial Environments. *Accounts of chemical research*, v.46, n. 3, p. 854–862, 2013.
- BRITO, N. R. B. Efeito de metais pesados na alga *Pseudokirchneriella subcapitata*. 2011. 75p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), Instituto Superior de Engenharia do Porto – ISEP, Porto, 2011.
- CHINNAMUTHU, C.R.; MURUGESA BOOPATHI, P. Nanotechnology and Agroecosystem. *Madras Agric. J.*, Coimbatore, v. 96, n. 1-6, p. 17-31, 2009.
- COSTA, A. C. F. M.; LIMA, M. G.; LIMA, L. H. M. A.; CORDEIRO, V. V.; VIANA, K. M. S.; SOUZA, C. V.; LIRA, H. L. Hidroxiapatita: Obtenção, caracterização e aplicações. *Revista Eletrônica de Materiais e Processos*, v. 4.3, p. 29-38, 2009.
- DUNPHYGUZMAAN, K.; TAYLOR, M.; BANFIELD, J. Environmental Risks of Nanotechnology: National Nanotechnology Initiative Funding, 2000-2004. *Environ. Sci. Technol.*, v. 40, p.1401-1407, 2006.
- GONG, N.; SHAO, K.; FENG, W.; LIN, Z.; LIANG, C.; SUN, Y. Biototoxicity of nickel oxide nanoparticles and bio-remediation by microalgae *Chlorella vulgaris*. *Chemosphere*, v.83, p. 510-516, 2011.
- KONG, L. B.; MA, J.; BOEY, F. Nanosized hydroxyapatite powders derived from coprecipitation process. *Journal of materials science*, v. 37, p. 1131 – 1134, 2002.
- KOTTEGODA, N.; MUNAWEERA, I.; MADUSANKA, N.; KARUNARATNE, V. A green slow release fertilizer composition based on urea-modified hydroxyapatite nanoparticles encapsulated wood. *Current Science*, Sri Lanka Institute of Nanotechnology, v. 101, n. 1, p. 73-78, 2011.
- MARTIN, C.L.; DELETTE, G.; BOUVARD, D. Discrete element simulations of the compaction of aggregated ceramic powders. *J. Am. Ceram. Soc.*, v. 89, p. 3379–3387, 2006.
- MAYO, M.J.; SEIDENSTICKER, J.R.; HAGUE, D.C.; CARIM, A.H. Surface chemistry effects on the processing and super plastic properties of *nanocrys tallineoxide* ceramics. *Nanostruct. Mater*, v. 11, n.2, p. 271-282, 1999.
- ORGANIZATION FOR ECONOMIC COOPERATION AND DEVELOPMENT. Guidelines for the testing of chemicals – Freshwater Alga and Cyanobacteria, Growth Inhibition Test. OECD guidelines for testing of chemicals 201, Paris, France, 2011.
- SANTOS, M. F. Sistemas baseados em amido termoplástico: pectina contendo hidroxiapatita nanoestruturada visando liberação de fósforo em meio aquoso. 2013. 77 p. Dissertação (Mestrado em Biotecnologia) – Universidade Federal de São Carlos, UFSCar, São Carlos, 2013.
- TARAFDAR, J. C.; SHARMA, S.; RALIYA, R. Nanotechnology: Interdisciplinary science of applications. *African Journal of Biotechnology*, v. 12, n. 3, p. 219-226, 2013.
- TAYLOR, K. M.; BANFIELD, J. Environmental Risks of Nanotechnology: National Nanotechnology Initiative Funding, 2000-2004. *Environ. Sci. Technol.*, v.40, p. 1401-1407, 2006.
- WANG, J.; ZHANG, X.; CHEN, Y.; SOMMERFELD, M.; HU, Q. Toxicity assessment of manufactured nanomaterials using the unicellular green alga *Chlamydomonas reinhardtii*. *Chemosphere*, v. 73, p. 1121–1128, 2008.

Métodos, processos e modelagem aplicados a sistemas de produção agropecuária





CARACTERIZAÇÃO DE RESÍDUOS DE CONSTRUÇÃO E DEMOLIÇÃO RECICLADOS (RCD-R) PARA UTILIZAÇÃO COMO CORRETIVO DA ACIDEZ DO SOLO

P.R.O. Lasso¹, C.M.P. Vaz¹, C.R. de Oliveira¹, A.C. de C. Bernardi²

(1) Embrapa Instrumentação, Rua Quinze de Novembro, 1452, 13561-206, São Carlos, SP,
paulo.lasso@embrapa.br, carlos.vaz@embrapa.br, caue.ribeiro@embrapa.br

(2) Embrapa Pecuária Sudeste, Rodovia Washington Luiz, Km 234 s/n, 13560-970, São Carlos, SP,
alberto.bernardi@embrapa.br

Resumo: Os resíduos de construção civil e demolição (RCD) são um importante problema ambiental, pois representam mais de 50% do resíduo sólido gerado nos centros urbanos. Por outro lado, a acidez do solo é um dos principais fatores que reduzem o potencial produtivo dos solos brasileiros. O calcário, utilizado na correção do pH do solo, é também uma das principais matérias-primas utilizadas na fabricação do cimento e da cal hidratada, presentes no RCD. Assim, a reciclagem de concretos, argamassas e reboques, que são preparados com cimento e cal, pode fornecer um produto com potencial para correção da acidez dos solos. Este estudo teve o objetivo de caracterizar resíduos de construção civil e demolição reciclados (RCD-R), tendo em vista sua utilização como corretivo de acidez do solo. Utilizou-se um RCD-R proveniente de concretos, argamassas e reboques (material cinza). Os resultados obtidos sugerem que o RCD-R cinza tem potencial para ser utilizado como corretivo da acidez de solos.

Palavras-chave: resíduos, RCD, reciclagem, RCD-R, solo, corretivo de acidez.

CHARACTERIZATION OF RECYCLED CONSTRUCTION AND DEMOLITION RESIDUES (RCD-R) FOR USE AS SOIL ACIDITY CORRECTIVE

Abstract: Construction and demolition residues (CDR) are an important environmental issue because they represent more than 50% of solid waste produced in cities. On the other hand, soil acidity is one of the main aspects that reduce brazilian soils productivity. The limestone, used to adjust the soil pH, is also one of the main raw materials used in cement and lime manufacture. Thus, recycling concrete and mortar, which are prepared with cement and lime, can provide a product with the potential to correct soil acidity. This study aimed to characterize recycled construction and demolition residues (R-CDR), looking for its use as a soil pH corrective. It was used R-CDR from concrete and mortar (gray material). The results suggest that the R-CDR has potential to be used as a soil pH corrective.

Keywords: residues, CDR, recycling, R-CDR, soil, acidity corrective.

1. Introdução

Os resíduos gerados na construção civil e demolição (RCD) são um problema ambiental, pois representam mais de 50% dos resíduos sólidos urbanos (GESTÃO ambiental..., 2005). A maior parte desses resíduos tem uma disposição final inadequada, ocasionando sérios impactos ambientais. Além disso, caso esse material seja disposto em aterros pode reduzir drasticamente a vida útil dos mesmos (SANTOS, 2007).

Assim, a reciclagem desses resíduos tem se tornado uma alternativa econômica e ambientalmente viável e dado origem a diversas usinas de reciclagem que separam os resíduos enquadrados como classe A pela Resolução 307 do Conselho Nacional de Meio Ambiente (CONAMA), que exclui plástico, metal, vidro, madeira e gesso (BRASIL, 2002) e moem este resíduo em diversas granulometrias. O material resultante é denominado RCD reciclado ou RCD-R. Este material tem encontrado aplicações na própria construção civil, na fabricação de pré-moldados ou utilizado na pavimentação ou contenção de encostas.

Segundo Mello Filho (2005), o calcário é uma das principais matérias-primas para a fabricação do cimento portland e da cal hidratada – produtos largamente utilizados na preparação de concretos, argamassas e reboques nas obras de construção civil no Brasil.

Este estudo teve o objetivo de caracterizar química e mineralogicamente resíduos de construção civil e demolição reciclados (RCD-R), tendo em vista sua utilização como corretivo de acidez do solo.

2. Materiais e Métodos

O resíduo utilizado foi um RCD-R classe A fornecido pela Usina de Reciclagem da Prohab do município de São Carlos, SP, proveniente de concretos, argamassas e reboques (RCD-R cinza). Foram realizadas cinco coletas de amostras com intervalos de três meses, aproximadamente, entre uma e outra, fechando o ciclo de um ano de produção da usina. Essas amostras foram denominadas cinza 1, cinza 2, cinza 3, cinza 4 e cinza 5, em ordem cronológica de coleta.

As composições química e mineralógica das amostras foram determinadas utilizando as técnicas de Espectroscopia por Fluorescência de Raios X (FRX) e Difratometria de Raios X (DRX), respectivamente. As análises de FRX foram realizadas em um espectrômetro, marca Panalytical, série Axios, modelo PW 4400/40 e as de DRX em um difratômetro, marca Shimadzu, modelo XRD-6000, com tensão de 30 kV e corrente de 30 mA, com varredura angular de 15° a 75° e velocidade de 2°/min. Os teores de CaO e MgO, o poder de neutralização (PN) e o poder relativo de neutralização total (PRNT) das amostras cinza 1, cinza 2 e cinza 3, foram determinadas de acordo com a metodologia descrita na Instrução Normativa No. 28 do MAPA (BRASIL, 2007).

3. Resultados e Discussão

Os resultados de FRX são apresentados na Tabela 1, sendo destacados os componentes com concentrações médias mais expressivas (acima de 0,5 %). O elemento que mais se destacou foi o Si, com concentração de aproximadamente 80 %. Isto é coerente com o histórico desse resíduo que é oriundo de concretos que, em sua elaboração levam, em média, três medidas de areia, uma de pedra e uma de cimento, se for para aplicação estrutural, ou nove medidas de areia, duas de cal e uma de cimento, se for para reboco.

O Ca apresentou concentração média de quase 8 %. Esta expressiva quantidade de cálcio é proveniente do CaCO_3 do calcário presente no cimento portland e na cal hidratada utilizados na elaboração de concretos e argamassas. A pequena concentração de Mg detectada deve ter sua origem no MgCO_3 presente também no calcário. A presença de Al e Fe em baixas concentrações deve ter origem na argila utilizada também na fabricação do cimento portland. Angulo (2005), em uma análise por FRX de um RCD-R cinza produzido pela usina de reciclagem de Itaquera – SP, obteve teores dos principais óxidos muito próximos aos aqui obtidos.

Tabela 1. Resultados das análises de FRX das amostras de cinza 1, 2, 3, 4 e 5.

Material	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	TiO ₂	P ₂ O ₅	Na ₂ O	K ₂ O	MnO	LOI
	%										
cinza 1	82,3	2,88	2,57	6,91	0,64	0,43	0,062	0,17	0,46	0,05	4,73
cinza 2	78,9	3,21	2,57	7,50	0,68	0,45	0,063	0,18	0,40	0,07	5,16
cinza 3	78,2	3,61	2,92	7,46	0,68	0,55	0,060	0,14	0,41	0,06	6,43
cinza 4	81,2	2,63	2,21	8,39	0,63	0,34	0,045	< 0,1	0,26	0,07	5,32
cinza 5	79,7	2,77	2,47	8,67	0,62	0,36	0,047	0,10	0,26	0,07	5,35
média	80,1	3,02	2,55	7,79	0,65	0,43	0,06	0,15	0,36	0,06	5,40
DP	1,68	0,39	0,26	0,73	0,03	0,08	0,01	0,04	0,09	0,01	0,63
CV	2,1	13,0	10,0	9,3	4,4	19,5	15,7	24,4	25,8	14,0	11,6
LD	0,1	0,10	0,01	0,01	0,10	0,01	0,01	0,1	0,01	0,01	

LOI: perda por ignição ("loss on ignition"); DP: desvio padrão, CV: coeficiente de variação; LD: limite de detecção da técnica para cada componente mineral.

As amostras cinza 1, 2, 3, 4 e 5 apresentaram o mesmo padrão de difração de raios X, cujo difratograma típico é mostrado na Figura 1. Observa-se que foram detectadas apenas as fases cristalinas de quartzo (SiO₂) e de carbonato de cálcio (CaCO₃). Coerentemente com os resultados de FRX, os picos referentes ao quartzo foram os mais intensos. Não foram detectadas fases de silicatos de Al e Fe, o que é um indicativo de que, praticamente, todo o Si presente está associado ao quartzo, isto é, 80 % desse material é composto por quartzo.

A Tabela 2 apresenta os teores de CaO + MgO, poder de neutralização (PN) e poder relativo de neutralização total (PRNT) obtidos para as amostras cinza 1, 2 e 3. Os valores mínimos desses índices exigidos pela legislação brasileira para registro e comercialização de corretivos de pH do solo são de 38, 67 e 45 %, respectivamente. Os valores aqui obtidos estão muito aquém dos requeridos pela legislação, deixando claro que são insuficientes para o registro e comercialização do RCD-R cinza como corretivo de pH. Entretanto, 80 % desse material é composto por quartzo e a participação do Ca e do Mg, somadas, é de apenas 8,5%. Como os efeitos de correção de pH estão associados principalmente ao Ca e ao Mg, se o RCD-R cinza passar por um processo de separação e retirada do quartzo, concentrando a parte ativa do material, é provável que os valores dos teores de CaO + MgO, PN e PRNT se enquadrem dentro dos valores exigidos para registro e comercialização como corretivo de acidez do solo, além da grande redução da massa e volume do material o que tem impacto positivo no seu custo de transporte.

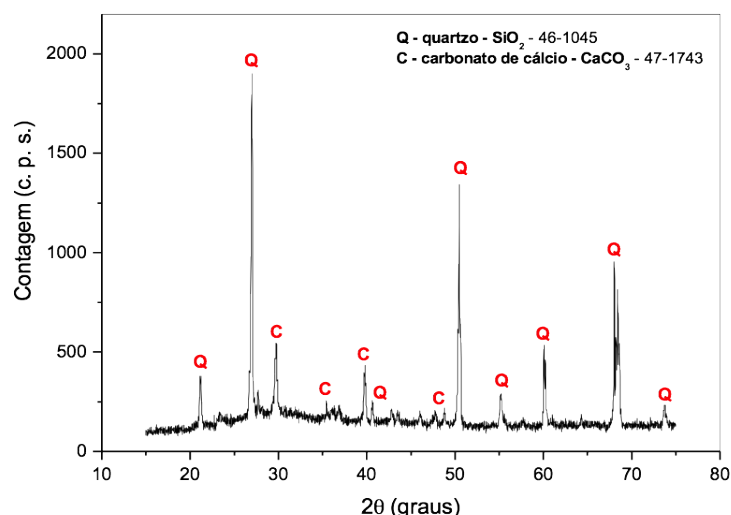


Figura 1. Difratograma de raios X de uma amostra de RCD-R cinza.

Tabela 2. Teores de CaO + MgO, PN e PRNT das amostras cinza 1, cinza 2 e cinza 3.

	CaO + MgO	PN	PRNT
		%	
cinza 1	7,9	19,6	13,1
cinza 2	9,4	20,1	13,5
cinza 3	8,6	20,4	13,7
média	8,6	20,0	13,4
DP	0,8	0,4	0,3
CV	0,09	0,02	0,02

DP: desvio padrão, CV: coeficiente de variação.

4. Conclusões

O RCD-R cinza não atinge os níveis de PN, PRNT e dos teores de CaO + MgO necessários para registro e comercialização como corretivo de acidez do solo. Entretanto, o RCD-R cinza é composto por cerca de 80 % de quartzo, material que não tem função corretiva de acidez do solo, sendo que parte ativa (CaO e MgO) corresponde, aproximadamente, a 8,5 %.

Dessa forma, abre-se a possibilidade de se desenvolver processos de separação e retirada do quartzo, concentrando a parte ativa desse material.

Agradecimentos

Os autores agradecem à Usina de Reciclagem da Prohab, São Carlos, pelo fornecimento do material RCD -R cinza, classe A utilizado neste estudo e à Embrapa (02.07.06.003.00), CNPq (484575/2007-4 e 301057/2009-5) e CENA/USP pelos apoios financeiros e de pessoal.

Referências

- ANGULO, S. C. Caracterização de agregados de resíduos de construção e demolição reciclados e a influência de suas características no comportamento mecânico dos concretos. 2005. 149 p. Tese (Doutorado em Engenharia Civil) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2005.
- BRASIL. Conselho Nacional de Meio Ambiente (CONAMA). Resolução no 307 de 5 de julho de 2002. Estabelece diretrizes, critérios e procedimentos para a gestão dos resíduos da construção. Diário Oficial da União, Brasília, DF, 17 jul. 2002.
- BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA). Instrução Normativa DAS no 28 de 27 de julho de 2007, dispõe sobre manual de métodos analíticos oficiais para fertilizantes minerais, orgânicos, organominerais e corretivos. Diário Oficial da União, Brasília, DF, jul. 2007.
- GESTÃO ambiental de resíduos da construção civil: a experiência do SindusCon-SP. São Paulo: Obra Limpa: I&T: SindusCon-SP, 2005. 48 p.
- MELLO FILHO, C. H. R. Estudo de caracterização e aplicação dos resíduos sólidos gerados na fabricação de precipitado de carbonato de cálcio como corretivo da acidez do solo. Ouro Preto, MG, 2005. 118 f. Dissertação

(Mestrado) – Rede Temática em Engenharia de Materiais. Convênio entre a Universidade do Estado de Minas gerais, Fundação Centro Tecnológico de Minas Gerais e a Universidade Federal de Ouro Preto. Orientador: prof. Dr. Jorge Alberto Soares Tenório.

SANTOS, E. C. G. Aplicação de resíduos de construção e demolição reciclados (RCD-R) em estruturas de solo reforçado. São Carlos, SP, 2007. 168 f. Dissertação (Mestrado) - Escola de Engenharia de São Carlos. Universidade de São Paulo, São Carlos. Orientador: prof. Dr. Orencio Monje Vilar.



PRODUÇÃO DE MATÉRIA SECA DE ALFAFA COM O USO DE RESÍDUOS DE CONSTRUÇÃO E DEMOLIÇÃO RECICLADOS (RCD-R) COMO CORRETIVO DA ACIDEZ DO SOLO

P.R.O. Lasso¹, C.M.P. Vaz¹, C.R. de Oliveira¹, A.C. de C. Bernardi²

(1) Embrapa Instrumentação, Rua Quinze de Novembro, 1452, 13561-206, São Carlos, SP, paulo.lasso@embrapa.br, carlos.vaz@embrapa.br, caue.ribeiro@embrapa.br

(2) Embrapa Pecuária Sudeste, Rodovia Washington Luiz, Km 234 s/n, 13560-970, São Carlos, SP, alberto.bernardi@embrapa.br

Resumo: Os resíduos de construção civil e demolição (RCD) são um importante problema ambiental, pois representam mais de 50% do resíduo sólido gerado nos centros urbanos. O calcário, utilizado na correção do pH do solo, é também uma das principais matérias-primas utilizadas na fabricação do cimento e da cal hidratada, presentes no RCD. Assim, a reciclagem de concretos, argamassas e reboques, que são preparados com cimento e cal, pode fornecer um produto com potencial para correção da acidez dos solos. Este estudo teve o objetivo de avaliar a utilização de resíduos de construção civil e demolição reciclados (RCD-R) como corretivo de acidez do solo, tendo como indicador a produção de matéria seca de alfafa (*Medicago sativa* cv. *Crioula*) e a fertilidade química do solo. Utilizou-se um RCD-R proveniente de concretos, argamassas e reboques (material cinza). Os resultados obtidos sugerem que o RCD-R cinza tem potencial para ser utilizado como corretivo da acidez de solos para o cultivo de alfafa.

Palavras-chave: alfafa, RCD, reciclagem, resíduo, solo, corretivo de acidez.

DRY MATTER PRODUCTION OF ALFALFA WITH THE USE OF RECYCLED CONSTRUCTION AND DEMOLITION RESIDUES (RCD-R) AS SOIL ACIDITY CORRECTIVE

Abstract: Construction and demolition residues (CDR) are an important environmental issue because they represent more than 50% of solid waste produced in cities. The limestone, used to adjust the soil pH, is also one of the main raw materials used in cement and lime manufacture. Thus, recycling concrete and mortar, which are prepared with cement and lime, can provide a product with the potential to correct soil acidity. This study aimed to evaluate the use of the R-CDR materials as a corrective for the soil acidity. Parameters evaluated were dry matter production of alfalfa and the soil chemical fertility. It was used a R-CDR from concrete and mortar (gray material). The results suggest that the R-CDR has potential to be used as a corrective of soil acidity for alfalfa tillage.

Keywords: alfalfa, CDR, recycling, residue, soil, acidity corrective.

1. Introdução

Os resíduos gerados na construção civil e demolição (RCD) são um problema ambiental, pois representam mais de 50% dos resíduos sólidos urbanos (GESTÃO ambiental..., 2005). A maior parte desses resíduos tem uma disposição final inadequada, ocasionando sérios impactos ambientais. Além disso, caso esse material seja disposto em aterros pode reduzir drasticamente a vida útil dos mesmos (SANTOS, 2007).

Esses resíduos são ricos em calcário que é uma das principais matérias-primas para a fabricação do cimento portland e da cal hidratada utilizados na preparação de concretos, argamassas e reboques nas obras de construção civil no Brasil (MELLO FILHO, 2005). A reciclagem desses resíduos dá origem ao RCD reciclado, ou RCD-R, que, por ser rico em calcário, tem potencial para ser utilizado como corretivo de acidez do solo (LASSO, 2011).

Este estudo teve o objetivo de avaliar a produção de matéria seca de alfafa (*Medicago sativa* cv. *Crioula*) com a utilização RCD-R como corretivo de acidez do solo.

2. Materiais e Métodos

O resíduo utilizado foi um RCD-R classe A fornecido pela Usina de Reciclagem da Prohab do município de São Carlos, SP, proveniente de concretos, argamassas e reboques (RCD-R cinza). Este resíduo reciclado foi peneirado em malha de 2 mm e, depois de seco em estufa a 100°C por 24 horas, parte do material sofreu uma moagem adicional e um novo peneiramento em malha de 500 µm. Dessa forma, o material foi separado em duas

frações granulométricas, denominadas de fração cinza fino (CF), abaixo de 500 μm , e fração cinza grosso (CG), abaixo de 2 mm.

As frações CF e CG foram misturadas homogeneamente em doses de 0, 10, 20 e 40 %, base de massa, a um Latossolo Vermelho Amarelo distrófico, textura média, ácido e de baixa fertilidade. Essas doses foram estabelecidas com base em um experimento preliminar no qual foi avaliada a taxa de evaporação em diferentes tipos de solos, com adições de várias doses de CG e CF. As misturas solo + RCD-R foram acondicionadas em vasos de 10 litros, para o cultivo da alfafa (*Medicago sativa* cv. Crioula) em casa de vegetação. Os vasos foram irrigados por lâmina d'água mantendo a umidade do solo próximo da capacidade de campo.

O delineamento experimental foi o de blocos ao acaso em esquema fatorial $2 \times 3 + 1 + 2$, com três repetições, consistindo em vinte e sete unidades experimentais. Os tratamentos constaram do RCD-R em duas granulometrias (CF e CG), com as três doses, o tratamento testemunha (dose 0%) e dois tratamentos adicionais com calagem convencional com calcário em dois níveis de saturação por bases, $V\% = 60$ e $V\% = 80$.

Após um período de incubação de 35 dias foi realizada a primeira amostragem (A) dos solos dos vasos na camada superficial para análise química de fertilidade, segundo a metodologia descrita por Raij (2001). Foram cultivadas cinco plantas de alfafa por vaso.

O primeiro corte foi realizado 100 dias após a semeadura na altura de 5 cm do solo, quando as plantas apresentavam aproximadamente 10 % de florescimento. Para a avaliação da produção de matéria seca (MS), as amostras foram secas em estufa de circulação forçada de ar a 65°C por 72 horas. Na data do primeiro corte foi realizada a segunda amostragem (B) de solos dos vasos na camada superficial para análise química. Foram realizados mais seis cortes da alfafa, espaçados por aproximadamente trinta dias, sempre quando as plantas apresentavam em torno de 10 % de florescimento. Logo após o sétimo e último corte, foi realizada a terceira amostragem (C) de solo dos vasos. Nesta mesma data foi amostrado também o solo do fundo dos vasos dos tratamentos com dose de 40 % para avaliar a ocorrência de percolação de nutrientes para o fundo do vaso. Dessa forma, as amostragens A e B foram espaçadas por um intervalo de sete meses e as amostragens B e C espaçadas por um intervalo de seis meses, aproximadamente.

3. Resultados e Discussão

A Tabela 1 apresenta os valores de pH, capacidade de troca de cátions (CTC) e saturação por bases ($V\%$) dos nove tratamentos. O RCD-R cinza foi eficaz em neutralizar a acidez do solo natural que, originalmente, era bastante ácido (pH de 4,2 a 4,9) e em elevar, significativamente, a CTC, superando a ação do calcário. Entretanto, observou-se que as doses de RCD-R aplicadas foram muito altas, a ponto de alcalinizar ligeiramente o solo. Esse efeito de elevação da CTC e do pH está de acordo com o que já havia sido observado por Ramalho e Pires (2009) em um estudo de caracterização química de RCD-R e de compostos obtidos adicionando-o ao solo em diversas doses.

O RCD-R grosso foi mais eficiente que o fino na elevação da CTC. Isso se deu, provavelmente, pela maior lixiviação de nutrientes para o fundo do vaso ocorrido com a fração CF. A CTC de fundo de vaso do tratamento CF40, na amostragem C, foi de 502 mmol/dm^3 , ou seja, 80 % maior que a da camada 3-5 cm enquanto que a CTC de fundo de vaso do tratamento CG40 foi de 488 mmol/dm^3 que é apenas 16 % maior que a da camada 3-5 cm. Isso evidencia o fato de que a fração CF migrou, se concentrando no fundo do vaso.

Tabela 1. Valores de pH- CaCl_2 , capacidade de troca de cátions (CTC) e saturação por bases ($V\%$) para os tratamentos utilizados referentes às três amostragens (A, B, C) na camada 3-5 cm dos solos dos vasos.

Tratamento	pH			CTC			$V\%$		
	A	B	C	A	B	C	A	B	C
	mmol/dm^3			mmol/dm^3			%		
Solo natural	4,7	4,9	4,2	40	69	79	28	46	45
CF - 10%	7,6	7,3	7,6	314	256	260	98	96	97
CF - 20%	7,9	7,6	7,6	418	302	336	99	97	98
CF - 40%	8,0	7,6	7,7	627	408	280	99	98	98
CG - 10%	7,8	7,4	7,5	363	265	233	98	97	97
CG - 20%	7,9	7,5	7,5	505	318	404	99	98	98
CG - 40%	8,1	7,7	7,7	875	560	419	99	99	98
$V\% = 60$	5,9	5,8	4,4	53	74	88	60	64	53
$V\% = 80$	6,2	6,2	6,2	64	76	64	72	72	45

A Figura 1 apresenta o gráfico da média da produção de matéria seca de alfafa (MS), por vaso, referente ao total acumulado dos sete cortes, em função das doses das frações CF e CG aplicadas. Os valores de MS obtidos, tanto nos tratamentos com CF como com CG, em todas as doses aplicadas, foram superiores aos obtidos com o solo natural (testemunha) e também superiores aos obtidos nos tratamentos com calagem convencional com calcário. O maior valor obtido foi para a fração CG na dose de 20 % (CG20), que apresentou MS 96 % superior ao do tratamento testemunha e 32 % superior ao do tratamento com calcário $V\% 80$, que é o nível de saturação por bases normalmente recomendado para a alfafa.

O desempenho da fração CG foi superior ao da fração CF para todas as doses aplicadas. Isto está coerente com os resultados da análise química e com o fato do CF ter lixiviado, por efeito da irrigação, concentrando-se no fundo dos vasos.

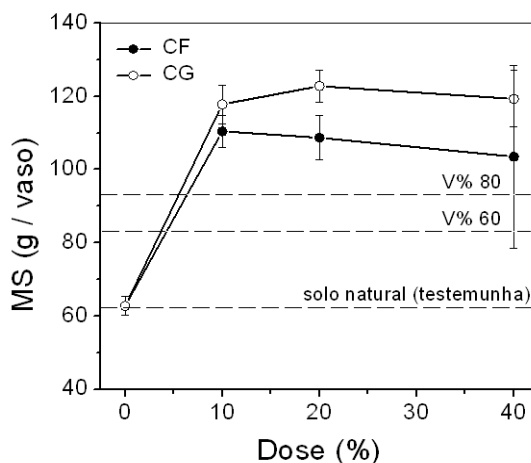


Figura 1. Produção média de matéria seca de alfafa (MS), por vaso, acumulada até o sétimo corte, em função das doses das frações CF e CG aplicadas, comparado aos tratamentos testemunha com dose 0 % (solo natural) e calagem convencional com calcário nos níveis V%=60 e V%=80.

4. Conclusões

A utilização do RCD-R cinza em cultivo de alfafa foi eficiente em corrigir o pH do solo, elevar a CTC e a saturação por bases, proporcionando significativos ganhos de produtividade.

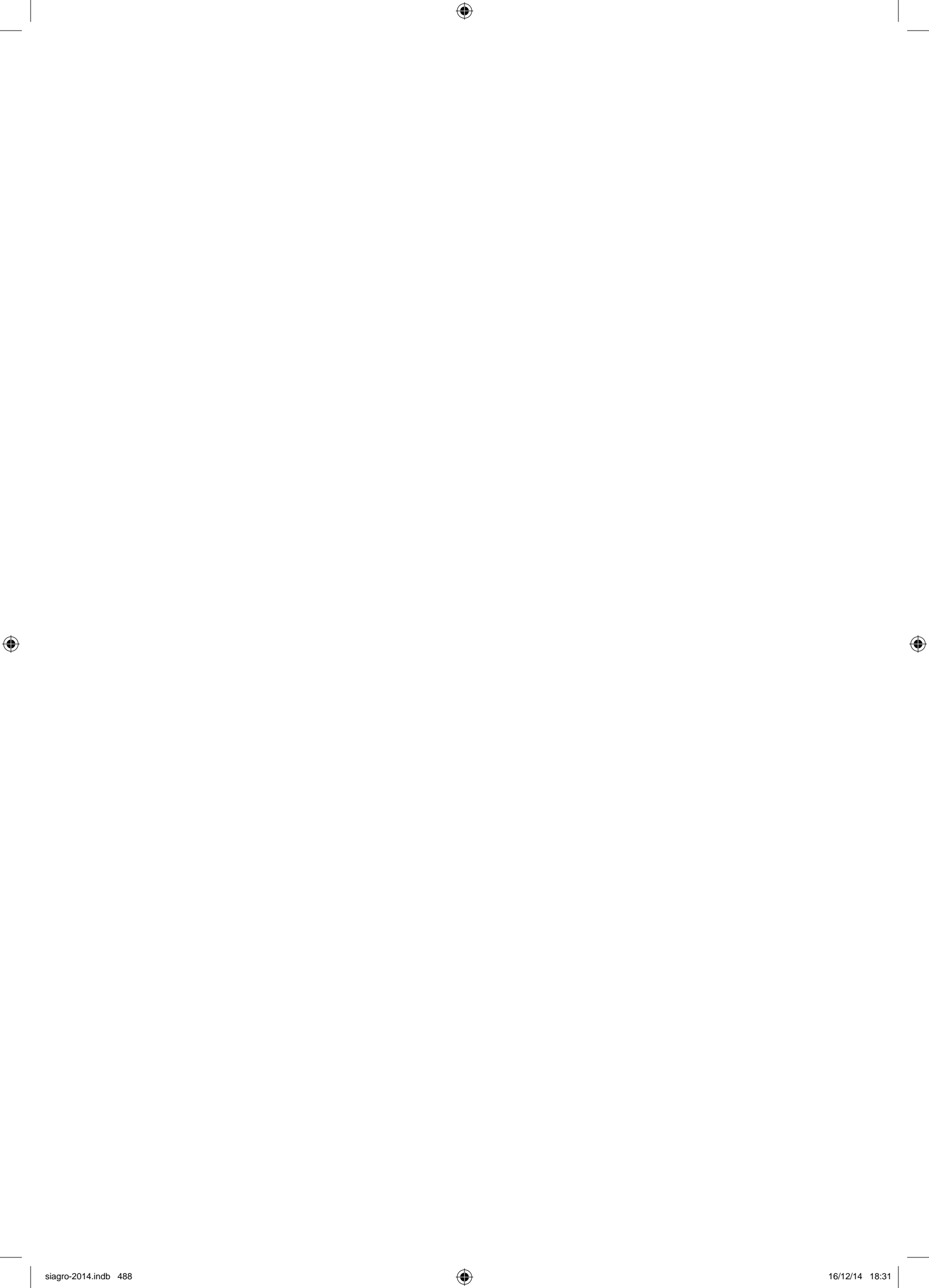
A fração CG (cinza grosso) do RCD-R avaliado foi a que apresentou o melhor desempenho na produção de matéria seca de alfafa devido, provavelmente, à menor perda por lixiviação.

Agradecimentos

Os autores agradecem à Usina de Reciclagem da Prohab, São Carlos, pelo fornecimento do material RCD-R cinza, classe A utilizado neste estudo e à Embrapa (02.07.06.003.00), CNPq (484575/2007-4 e 301057/2009-5) e CENA/USP pelos apoios financeiros e de pessoal.

Referências

- GESTÃO ambiental de resíduos da construção civil: a experiência do SindusCon-SP. São Paulo: Obra Limpa: I&T: SindusCon-SP, 2005. 48 p.
- LASSO, P. R. O. Avaliação da utilização de resíduos de construção e de demolição reciclados (RCD-R) como corretivos de acidez e condicionadores de solo. Piracicaba, 2011. 123f. Tese (Doutorado) – Centro de Energia Nuclear na Agricultura. Universidade de São Paulo, Piracicaba. Orientador: prof. Dr. Osny Oliveira Santos Bacchi
- MELLO FILHO, C. H. R. Estudo de caracterização e aplicação dos resíduos sólidos gerados na fabricação de precipitado de carbonato de cálcio como corretivo da acidez do solo. Ouro Preto, MG, 2005. 118 f. Dissertação (Mestrado). Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto. Orientador: prof. Dr. Jorge Alberto Soares Tenório.
- RAIJ, B. V.; ANDRADE, J. C.; CANTARELLA, H.; QUAGGIO, J. A. Análise química para avaliação da fertilidade de solos tropicais. Campinas: IAC, 2001. 285 p.
- RAMALHO, A. M.; PIRES, A. M. M. Viabilidade do uso agrícola de resíduo da construção civil e da indústria cerâmica: atributos químicos. In: CONGRESSO INTERINSTITUCIONAL DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA, 3., 2009, Campinas. Anais... Campinas: ITAL; IAC; Jaguariúna: Embrapa Meio Ambiente, 2009. 1 CD-ROM.





USO DA TÉCNICA FOTOACÚSTICA PARA CARACTERIZAR GRÃOS DE CAFÉS QUANTO A QUALIDADE E CONSERVAÇÃO - UMA METODOLOGIA

D. R. Martins¹, W. L. B. Melo²

(1) Departamento de Engenharia Física, Rodovia Washington Luiz, km 235, 13565-905

(2) Embrapa Instrumentação, Rua XV de Novembro, 1452, 13560-970, São Carlos, SP, washington.melo@embrapa.br

Resumo: Neste trabalho, a técnica fotoacústica (PA) é usada para distinguir diferentes condições dos grãos de cafês: preto, verde, preto-verde, ardido, quebrado, com defeitos e perfeitos. Através do método de ajuste de curvas da equação de propagação térmica aos sinais experimentais PA são obtidas as diferentes condições dos cafês. Os parâmetros são: amplitude (A), fator de difusão térmica (B) e expoente da frequência de modulação do decaimento hiperbólico (C). Para diferentes cafês, estes parâmetros têm valores significativamente diferentes, permitindo a distinção entre amostra.

Palavras-chave: cafês, fotoacústica, qualidade, grãos.

USE PHOTOACOUSTIC TECHNIQUE TO CHARACTERIZE COFFEE GRAINS AS THE QUALITY AND CONSERVATION - A METHODOLOGY

Abstract: In this paper the photoacoustic technique is used to distinguish different coffee grains: black, green, black-green, sour, broken, defective and perfect. According to the values of the adjustable parameters of the heat propagation equation from the curve fit method applied to the experimental PA signals are determined the different conditions of the coffees. These parameters are: amplitude (A); thermal diffusion factor (B) and exponent of the modulation frequency of light (C) due to hyperbolic decay. For different coffees, these groups of parameters have significantly different values, allowing the distinction among samples.

Keywords: coffees, photoacoustic, quality, grains.

1. Introdução

A fotoacústica (PA) teve sua origem com a descoberta do *efeito fotoacústico* por A. G. Bell em 1881. A partir da década de 70, após os trabalhos de Rosencwaig e Gersho (1976), esta técnica se tornou, definitivamente, uma técnica espectroscópica aplicada a sólidos. Em geral *efeito fotoacústico* surge quando um feixe de luz, periodicamente modulado, incide sobre uma amostra dentro de uma câmara fechada e cheia de gás. Esta luz é absorvida pela amostra que se aquece causando um fluxo de calor periódico dela para o gás, variação de pressão interna da câmara. Diversos pesquisadores têm desenvolvido teorias e modelos físicos para explicar e quantificar os fenômenos fototérmicos em diversos meios (BÉLANGER et al. 1993; LEITE, et al. 1987; McDONALD, et al. 1989; MELO, 1992; MELO, 1995; MEYER, et al. 1990; RAI, 1988) entre outros. O sinal PA depende da absorção óptica, da difusividade térmica, da dimensão da amostra, além da frequência de modulação da luz e da geometria da câmara PA.

Os cafês em grãos podem ser colhidos de diversas maneiras e isto define a qualidade da bebida. As condições de colheita vão se encontrar grãos deste verdes, pretos, preto-verde, ardido, quebrados, brocados, perfeitos, entre outros. Neste trabalho, usou-se a técnica PA para distinguir diferentes grãos de cafês crus conforme suas condições de conservação e qualidade.

2. Materiais e Métodos

Figura 1 mostra um esboço do sistema fotoacústico, composto uma lâmpada halogênica, um modulador mecânico ou *chopper*, obturador, câmara fotoacústica, amplificador Lock-in e computador. O programa de aquisição de dados controlou o sistema e a frequência do *chopper*, de 3 a 87Hz.

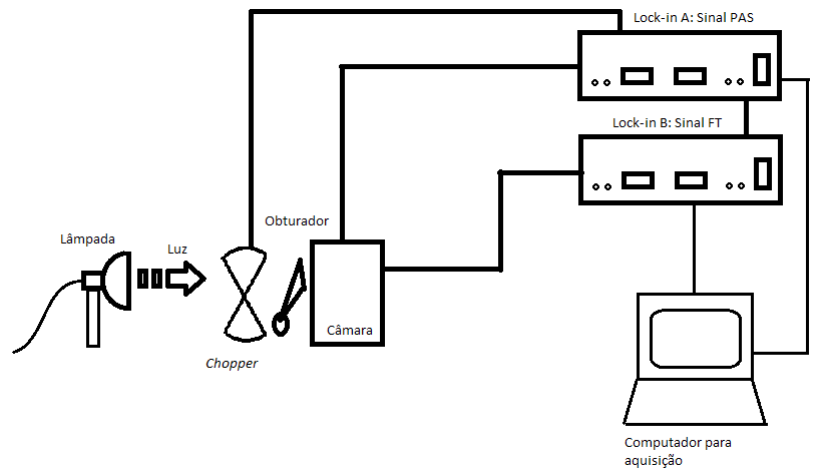


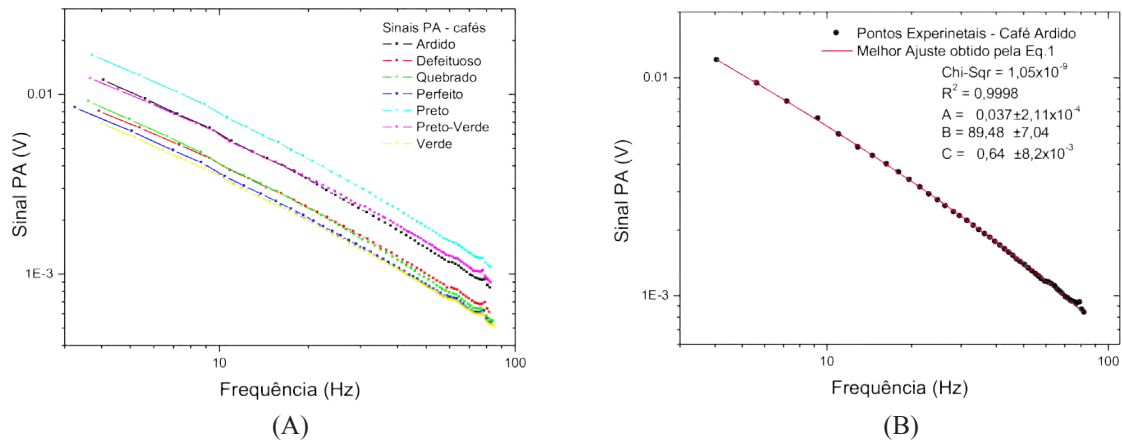
Figura 1. Esboço de um espectrômetro fotoacústico.

A Cooperativa Cooxupé/Guaxupé/MG forneceu as amostras dos cafês em grãos, as quais foram designadas por: verde, preto, preto-verde, ardido, quebrados, com defeitos e perfeitos. Em cada medição, a amostra era pesada e colocada na câmara PA preenchendo o volume do suporte de amostra. Dos diversos tipos de grãos, obtive-se as curvas do sinal PA versus frequência de modulação (ver Figura 2A). Usou-se a equação (Eq. 1) do efeito fototérmico para ajustar os pontos experimentais (CARSLAW, H. S. et al. 1959, ROSENCWAIG, A. et al. 1976). A Figura 2B demonstra o comportamento dos pontos experimentais para um dos tipos cafês e a linha contínua é o melhor ajuste obtido com a Eq. 1.

$$S(f) = \frac{A}{f^C} e^{-\sqrt{\frac{f}{B}}}$$

(Eq. 1)

sendo $S(f)$, o sinal fotoacústico, f , a frequência de modulação da luz dada em Hz, A, B e C os parâmetros de ajuste, amplitude, fator de difusão térmica e coeficiente de decaimento hiperbólico para a frequência de modulação, respectivamente.



3. Resultados e Discussão

A Tabela 1 resume os resultados dos ajustes das curvas de sinal PA versus frequência da modulação da luz dos diferentes grãos de cafês analisados.

Tabela 1. Parâmetros de ajustes das curvas de fotoacústica obtidos para os diferentes tipos de café por meio da Eq. 1.

Tipo de café	A	A-Erro	B	B-Erro	C	C-Erro	Amplitude Corrigida
Ardido	0,0384	±0,0018	87,02	±4,08	0,646	±0,004	0,358
Preto	0,0501	±0,0044	67,36	±7,03	0,607	±0,011	0,411
Preto-Verde	0,0380	±0,0008	73,19	±7,99	0,589	±0,016	0,325
Verde	0,0236	±0,0021	113,65	±13,38	0,639	±0,008	0,252
Perfeito1	0,0216	±0,0008	85,27	±11,95	0,606	±0,019	0,2
Perfeito2	0,0197	±0,0004	84,76	±5,33	0,620	±0,006	0,181
Quebrado	0,0250	±0,0009	67,74	±4,63	0,619	±0,009	0,206
Defeito	0,0240	±0,0017	88,10	±9,44	0,609	±0,012	0,225

Observa-se que a amplitude (A) para o café preto foi a mais alta, pois absorve mais luz e converte em calor, proporcionalmente. Os cafês ardido e preto-verde apresentaram amplitudes PA menor que o café preto, porém mais altas do que os outros cafês. Nota-se que o valor de (A) para café preto-verde é, aproximadamente, o valor médio dos valores dos cafês preto e verde. Analisando o parâmetro (B) de todos os cafês, pode-se observar que o fator de difusão térmica é maior nos cafês mais claros, como o verde e o café perfeito. O que indica terem maior condutividade térmica nessas amostras. A última coluna da Tabela 1 contém a amplitude corrigida que consiste no produto do parâmetro A e a raiz quadrada do parâmetro B. Nota-se que os cafês ardido, preto e preto-verde têm as maiores amplitudes em relação aos demais grãos. Isto evidencia a contribuição da coloração típica destes grãos de baixa qualidade. Os cafês perfeitos tiveram valores praticamente próximos, como também o café quebrado.

A Figura 3 apresenta a variação relativa das amplitudes corrigidas de todas amostras de grãos de café comparativamente a amplitude corrigida para o grão preto. Isto equivale a uma normalização relativa por uma referência preta.

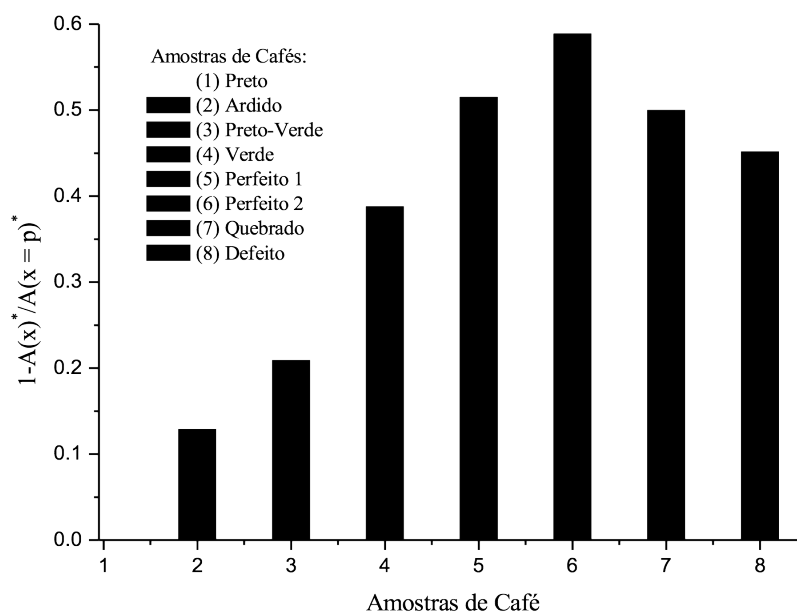


Figura 3. Variações das Amplitudes corrigidas em relação àquela para o café de grãos pretos. A legenda interna à figura relaciona numericamente as amostras de café. Os números na abscissa correspondem às amostras relacionadas.

Desta forma, evidencia-se as diferentes qualidades de cafês com relação ao café preto. Observa-se que os cafês perfeitos fornecem os maiores valores relativos e que ardido, preto-verde e verde foram os que deram os menores valores. As amostras de cafês quebrado (amostra 7) e com defeitos (amostra 8) deram intensidade próximas às dos cafês perfeitos, então, acredita-se que esses grãos quebrados apresentavam condições de fornecer bebidas com uma certa qualidade. Significa que mesmo quebrados não se trata de cafês de baixa qualidade. Os defeitos nos cafês são decorrentes de furos provocados por insetos (brocas), falha na polinização, danos por temperatura e pela variação do clima. Assim, uma mistura de fatores pode colaborar para a má formação do grão. O valor da variação

da amplitude corrigida obtida para este café (amostra 8) foi mais alta que a do verde (amostra 4), isto indica que a amostra 8 seja uma composição de diversos grãos e com características que variam desde o verde ao perfeito.

4. Conclusão

Demonstrou-se o uso da técnica fotoacústica na detecção da qualidade de oito diferentes amostras de grãos de café. Observou-se que os sinais PA das amostras dependeram significativamente do coeficiente de absorção óptica e do fator de difusividade térmica para a distinção entre elas. A variação relativa na amplitude corrigida forneceu informações mais precisas sobre as condições de integridade e conservação dos grãos. Portanto, a técnica PA possibilita distinguir diferentes qualidades dos grãos que estão envolvidos na qualidade da bebida café.

Agradecimento

Os autores agradecem a Cooxupé por ter cedido as amostras de cafés e a Embrapa pelo apoio institucional.

Referências

- BÉLANGER, R.; PAQUETTE, A.; N'SOUKPOÉ-KOSSI, C. N.; LEBLANC, R. M., New portable photoacoustic and fluorescence photometer for field measurement of photosynthesis, *Review Sci. Instrum.* 64(5), p1175-1181, 1993.
- CARSLAW, H. S.; JAEGER, J. C. *Heat in Solids*. 2. ed. [S.l.]: Oxford University Press, 1959.
- LEITE, N. F.; CELLA, N.; VARGAS, H. – Photoacoustic measurement of thermal diffusivity of polymer foils, *J. Appl. Phys.* 61(8) p3025-3027, 1987.
- MCDONALD, W. F.; GOETTLER, H. E.; MAREK, W. U., A novel approach to photoacoustic FT-IR spectroscopy: Rheo-photoacoustic measurements, *Appl. Spectroscopy*, 43(8) p1387-1393, 1989.
- MELO, W. L. B.; FARIA, R. M., Photoacoustic procedure for measuring thermal parameters of transparent solids, *Appl. Phys. Lett.* 67(26), p3893-3894, 1995.
- MELO, W. L. B. – Contribuições às técnicas de espectroscopias fototérmicas e aplicações a materiais poliméricos, *IFQSC/USP*, 110p 1992.
- MEYER, P. L.; SIGRIST, M. W., Atmospheric pollution monitoring using CO₂ laser photoacoustic spectroscopy and other techniques – *Rev. Sci. Instrum.* 61(7) p1179-1807, 1990.
- RAI, V. N., Photoacoustic spectral characteristics of Rh6G and RHB dye solutions in mixtures and on Al₂O₃ surfaces, *Applied Optics*, 27(13), p2776-2779, 1988.
- ROSENCWAIG, A.; GERSHO, A.; Theory of the photoacoustics effect with solids, *J. Appl. Phys.*, 47, p64-69, 1976.



A MATHEMATICAL MODEL TO ESTIMATE THE VOLUME OF GREY WATER OF PESTICIDE MIXTURES

L.C. Paraíba¹, R.A.A. Pazianotto¹, A.J.B. Luiz¹, A. de H.N. Maia¹, C.M. Jonsson¹

(1) Embrapa Meio Ambiente, SP 340, Km 127,5, 13820-000, Jaguariúna, SP, lourival.paraiba@embrapa.br, ricardo.pazianotto@embrapa.br, alfredo.luiz@embrapa.br, aline.maia@embrapa.br, claudio.jonsson@embrapa.br

Abstract: We propose a model to estimate the grey water footprint of crops by calculating the volume of water necessary to dilute pesticide mixtures reaching freshwaters. The model requires short-term toxicity data from aquatic organisms based on EC50 values, soil pesticide half-life and soil sorption coefficient values, and does not require maximum concentration limit acceptable in water. The lixiviation rate and runoff rate of each pesticide was estimated by attenuation factor and by Soilfug model, respectively. The usefulness of the proposed model was illustrated by estimating the volume of grey water required to dilute the 17 most widely used herbicides in sugarcane crops of Brazil. The grey water footprint corresponding to the recommended agronomic dose for each herbicide varied between $4.20 \times 10^6 \text{ m}^3 \text{ yr}^{-1}$ and $1.20 \times 10^{12} \text{ m}^3 \text{ yr}^{-1}$ and the grey water footprint of the mixture of herbicides was $2.36 \times 10^{12} \text{ m}^3 \text{ yr}^{-1}$ in a cultivated area of $8.4 \times 10^6 \text{ ha}$. These results establish the ranking position of each herbicide in the composition of the grey water footprint of mixture of herbicides. The rank of each herbicide could be used to create a label to be placed on the package of the pesticide, thus informing farmers about the volume of grey water per hectare due to the use of this herbicide.

Keywords: water footprint, herbicide, sugarcane, toxicity.

1. Introduction

The water footprint is an indicator of freshwater use that considers the indirect as well as the direct water use of a consumer or producer (HOEKSTRA; CHAPAGAIN, 2008). The water volume from the water footprint is divided into green, blue and grey water footprint and is calculated according to procedures described by Hoekstra et al. (2011). Green water is any amount of water evapotranspired by the agricultural crop (rainwater stored in the soil). Blue water is defined as any amount of water volume added to the crop production by irrigation. Grey water is defined as the volume of water required to assimilate the load of pollutants (pesticides and fertilizers) based on water quality standards (HOEKSTRA et al., 2011). Thus, the grey water footprint is the amount of water needed to get pollutants concentration down to an acceptable level. It is argued that environmental impacts of grey water are more suitably addressed in other impact categories such as eutrophication or toxicity. Several studies have calculated the water footprint of a wide variety of agricultural products such as rice (CHAPAGAIN; HOEKSTRA, 2011), wheat (MEKONNEN; HOEKSTRA, 2010), meat and derivatives (RIDOUTT et al., 2012), olives and olive oil (SALMORAL et al., 2011) and fresh tomatoes (PAGE et al., 2011). The aim of this paper is to propose a model to estimate the volume of grey water for an agricultural product based on the toxicity of each pesticide used in a particular crop system.

2. Material and methods

The model uses the method by Finizio et al. (2005) in analyzing the impact of mixtures of contaminants on water quality and assumes the concept of concentration addition (CA) as a hypothesis of the toxicity of the mixture in aquatic organisms.

2.1. Model development

The volume of grey water by crop yield produced, VGW_y ($\text{m}^3 \text{ ton}^{-1}$), is given by:

$$VGW_y = \frac{VGW_{PM}}{Y} \quad (1)$$

where VGW_{PM} ($\text{m}^3 \text{ yr}^{-1}$) is the volume of grey water of the pesticide mixture of pesticides used in the

crop production and Y (ton yr⁻¹) is the total annual crop production (MEKONNEN; HOEKSTRA, 2010). The volume of grey water of the pesticide mixture, VGW_{PM} , was calculated through the application of the Concentration Addition model given by:

$$\sum_{i=1}^n \frac{PEC_i}{PNEC_i} = 1 \quad (2)$$

where n is the number of pesticides used in the crop system, PEC (kg m⁻³) is the Predicted Environmental Concentration in water of the pesticide and $PNEC$ (kg m⁻³) is the Predicted No Effect Concentration of pesticide in water (FINIZIO et al., 2003). The $PNEC$ values were determined based on the observation of the pesticide acute toxicity effect, $EC50$ (mg L⁻¹) values on the organism population, indicator of water quality, and representative of reference trophic levels of the aquatic ecosystem (algae, daphnids and fish). A security factor nominated assessment factor, A_{SF} is applied to the lowest $EC50$ value derived from the more susceptible organism. The predicted environmental concentration of pesticide in freshwater, PEC (kg m⁻³), was estimated by equation:

$$PEC = \frac{M}{VGW_{PM}} \quad (3)$$

where M (kg) is the pesticide mass. Assuming that each pesticide has a linear sorption and a first order kinetic degradation in soil, the pesticide mass in freshwater is given by:

$$M = \alpha A_C A_D + (1 - \alpha) A_C A_D A_F \quad (4)$$

where A_C (ha) is the cultivated area by year, A_D (kg ha⁻¹) is the pesticide dose, $0 \leq A_F \leq 1$ (dimensionless) is the pesticide attenuation factor from soil surface to groundwater, and $0 \leq \alpha \leq 1$ (kg yr kg⁻¹ yr⁻¹) is the pesticide dose fraction that reaches the freshwater due to runoff. Replacing Eq. (3) and (4) in Eq. (2) the volume of grey water of the pesticide mixture, VGW_{PM} (m³), can be expressed as:

$$VGW_{PM} = \sum_{i=1}^n \left(\frac{\alpha^i A_C^i A_D^i + (1 - \alpha^i) A_C^i A_D^i A_F^i}{PNEC_i} \right) \quad (5)$$

where $PNEC_i = \frac{10^{-3}}{A_{SF}} \min \left\{ EC50_{\{algae, daphnids, fish\}}^i \right\}$ (FINIZIO et al., 2003). From Eq. (5), the volume of grey water of each pesticide in the mixture, VGW_i (m³), is given by:

$$VGW_i = \frac{\alpha^i A_C^i A_D^i + (1 - \alpha^i) A_C^i A_D^i A_F^i}{PNEC_i} \quad (6)$$

In addition, we propose a new way to express the relative position of each individual pesticide in the mixture, referred to as pesticide rank. Considering only one hectare, the volume of grey water of each pesticide, VGW_i^{ha} , was estimate dividing the VGW_i by A_C^i , that is, $VGW_i^{ha} = VGW_i / A_C^i$. The pesticide rank, r_i , is calculated as the logarithm of VGW_i^{ha} given by:

$$r_i = \log(VGW_i^{ha}) \quad (7)$$

2.1.2. Numerical simulation: input data

The model given by Eq. (5) was used to estimate the water volume of herbicide used in Brazilian sugarcane crops in sugar and ethanol production. Some of the main herbicides registered in Brazil for sugarcane cropping are listed in Table 1, as well as the information on their recommended dose (kg ha⁻¹), area of application (ha), toxicity (mg L⁻¹) on algae, daphnids and fish data ($EC50$ values) were gathered from US-EPA Pesticide Ecotoxicity Database (www.ipmcenters.org/Ecotox/DataAccess.cfm), soil organic carbon partition coefficient (L kg⁻¹), and half-life (day) in soil (HORNSBY et al., 1996). The assessment factor, in the calculations of $PNEC$ in this work we assume the value of 100. The Soilfug model, using daily rainfall data for the period of 2009/2011 of the Ribeirão dos Marins Watershed was used to determine the average values of the runoff rate a (kg yr kg⁻¹ yr⁻¹), for each

herbicide in Table 1. The Ribeirão dos Marins Watershed is located in a traditional region for sugarcane cropping to produce sugar and ethanol (MACHADO et al., 2003). To find an estimate of area for each herbicide we adopted the same percentage of area per herbicide found by Armas et al. (2005) and we extrapolated the data for all Brazilian area (Table 1).

3. Results and discussion

The Table 2 shows average values of the runoff rate $0 \leq \alpha^i \leq 1$ estimated by the Soilfug model, for each herbicide indicated in Table 1. It also shows the values of grey water of each one of the herbicides. The rank r_i of the herbicides in the mixture is given in Table 2. The herbicides in the hypothetical mixture were ranked according to the method summarized in Eq. (7), based in the relative contribution of each herbicide to the sugarcane grey water volume, related to their potential hazards to aquatic life. The total volume of grey water of herbicide mixtures, was estimated in $VGW_{PM} = 2.36 \times 10^{12} \text{ m}^3 \text{ yr}^{-1}$ (Eq. 5). The sugarcane Brazilian production, harvest 2011/2012, reached 5.96×10^8 tons on a cultivated area of 8.4×10^6 ha. From these production values and cultivated area, and from the grey water volume of herbicides of $2.36 \times 10^{12} \text{ m}^3 \text{ yr}^{-1}$ it is possible to estimate the volume of grey water per volume of produced sugarcane in $3,966 \text{ m}^3 \text{ ton}^{-1}$, (Eq. 1), in the Brazilian harvest of 2011/2012.

Table 1. Data on application (recommended dose and sprayed area), toxicity to aquatic organisms (algae, daphnids and fishes) and pesticide fate coefficients in soil (degradation and sorption) for the studied herbicides in a hypothetical Brazilian sugarcane production system.

Herbicides	Pesticide's dose (kg ha ⁻¹) (A_D)	Crop area (ha) (A_C)	Toxicity* (EC_{50}) ¹			Pesticide fate coefficients ²	
			Algae	Daphnids (mg L ⁻¹)	Fish	Half-life (day) ($t_{1/2}$)	Sorption (L kg ⁻¹) (k_{oc})
Ametryn	2.23	1.88×10^6	0.0037	28.0	1.0	60	300
Amicarbazone	1.00	3.36×10^4	0.084	0.252	13.0	54	37
Carfentrazone	0.04	3.36×10^4	0.0127	9.8	0.0164	3	750
Clomazone	1.00	1.52×10^6	3.5	5.2	19.0	24	300
Diuron	1.83	1.00×10^6	0.0024	0.113	0.0618	90	480
Glyphosate	1.62	9.22×10^5	2.2	3.0	1.3	47	24000
Hexazinone	0.29	8.51×10^5	0.0068	33.1	100.0	90	54
Imazapic	0.22	6.69×10^5	0.0523	100.0	98.7	90	1
Imazapyr	0.33	5.02×10^5	12.2	100.0	100.0	90	100
Isoxaflutole	0.16	3.03×10^5	0.14	1.5	1.7	100	400
Metribuzin	1.58	2.78×10^5	0.0081	4.18	42.0	40	60
Oxyfluorfen	2.00	1.32×10^4	0.0003	0.08	0.17	35	5000
Pendimethalin	1.38	2.53×10^5	0.0054	0.28	138.0	90	5000
Sulfentrazone	0.70	7.08×10^4	0.031	60.4	93.8	540	887
Tebuthiuron	1.00	6.06×10^4	0.05	297.0	106.0	360	80
Trifloxysulfuron	0.04	5.31×10^4	0.0065	108.0	103.0	78	1
Trifluralina	0.80	3.32×10^4	0.339	0.56	0.0007	60	8000

Table 2. Pesticide-specific estimates compounding grey water for the herbicide mixture in a hypothetical sugarcane production system over 8.4×10^6 ha in 2011/2012.

Herbicides	α^i (kg yr kg ⁻¹ yr ⁻¹)	VGW_i (m ³)	VGW_i^{ha} (m ³ ha ⁻¹)	r_i
Ametryn	0.0110	1.29×10^{12}	6.87×10^5	5.8
Amicarbazone	0.0470	1.88×10^9	5.59×10^4	4.7
Carfentrazone	0.0001	4.20×10^6	1.25×10^2	2.1
Clomazone	0.0070	2.91×10^8	1.91×10^2	2.3
Diuron	0.0080	6.07×10^{11}	6.05×10^5	5.8
Glyphosate	0.0001	1.56×10^7	1.69×10	1.2
Hexazinone	0.0450	1.64×10^{11}	1.93×10^5	5.3
Imazapic	0.1130	9.58×10^{10}	1.43×10^5	5.2
Imazapyr	0.0300	4.07×10^7	8.11×10	1.9
Isoxaflutole	0.0100	3.29×10^8	1.09×10^3	3.0
Metribuzin	0.0310	1.69×10^{11}	6.09×10^5	5.8

Table 2. Continuation...

Herbicides	α^i (kg yr kg ⁻¹ yr ⁻¹)	VGW_i (m ³)	VGW_i^{ha} (m ³ ha ⁻¹)	r_i
Oxyfluorfen	0.0010	5.12×10^9	3.86×10^5	5.6
Pendimethalin	0.0010	5.29×10^9	2.09×10^4	4.3
Sulfentrazone	0.0060	9.33×10^8	1.32×10^4	4.1
Tebuthiuron	0.0440	1.21×10^{10}	2.00×10^5	5.3
Trifloxysulfuron	0.1100	9.47×10^9	1.78×10^5	5.3
Trifluralina	0.0001	1.71×10^9	5.15×10^4	4.7

We using “The Water Footprint Assessment Manual” method (HOEKSTRA et al., 2011), the grey water of ametryn was estimated as 8.03×10^{10} m³ yr⁻¹, whereas the grey water of ametryn estimated by Eq. (6) (Table 2), was 1.29×10^{12} m³ yr⁻¹, showing that the method of Hoekstra et al. (2011) is more conservative than the method proposed by Eq. (6).

4. Conclusion

The model allows the estimate of grey water footprint of pesticide mixtures considering the pesticide mixture toxicity effect in aquatic organisms. This water footprint component can be used as an indicator in formulation of governmental directives for the establishment of crop production sustainable systems that take into consideration appropriate patterns of water quality. The rank of each herbicide could be used to create a label to be placed on the package of the pesticide, thus informing farmers about the volume of grey water per hectare due to the use of this herbicide.

References

- ARMAS, E.D.; MONTEIRO, R.T.R.; AMANCIO, A.V.; CORREA, R.M.L.; GUERCIO, M.A. The use of pesticides in sugar cane at the Corumbataí river basin and the risk of water pollution. *Química Nova* v. 28, n.6, p. 975-982, 2005.
- CHAPAGAIN, A.K.; HOEKSTRA, A.Y. The blue, green and grey water footprint of rice from production and consumption perspectives. *Ecological Economics*, v.70, n. 4, p. 749-758, 2011.
- FINIZIO, A.; VILLA, S.; TREMOLADA, P.; GAGGI, C. Assessing the environmental risk of pesticide mixtures in water bodies: the case of the Luria basin (Lombardia Region, Italy). *Piacenza: Proc XII Symp Pesticide Chemistry*, 2003. p. 667-676.
- FINIZIO, A.; VILLA, S.; VIGHI, M. Predicting pesticide mixtures load in surface waters from a given crop. *Agriculture Ecosystems & Environment*, v. 111, n. 1- 4, p. 111-118, 2005.
- HOEKSTRA, A.Y.; CHAPAGAIN, A.K. Globalization of water: sharing the planet's freshwater resources. Oxford: Blackwell, 2008. 224 p.
- HOEKSTRA, A.Y.; CHAPAGAIN, A.K.; ALDAYA, M.M.; MEKONNEN, M.M. The water footprint assessment manual: Setting the global standard. Washington: Earthscan, 2011. 228p.
- HORNSBY, A.G.; DON WAUCHOPE, R.; HERNER, A.E. Pesticide properties in the environment. Nova York: Springer-Verlag, 1996. 227 p.
- MACHADO, R.E.; VETTORAZZI, C.A.; XAVIER, A.C. Alternative scenario simulation of land use in a watershed through geoprocessing and modeling techniques. *Revista Brasileira de Ciência do Solo* v. 27, n. 4, p. 727-733, 2003.
- MEKONNEN, M.M.; HOEKSTRA, A.Y. A global and high-resolution assessment of the green, blue and grey water footprint of wheat. *Hydrology and Earth System Sciences*, v. 14, n. 7, p. 1259-1276, 2010.
- PAGE, G.; RIDOUTT, B.; BELLOTTI, B. Fresh tomato production for the Sydney market: an evaluation of options to reduce freshwater scarcity from agricultural water use. *Agricultural Water Management*, v. 100, n. 1, p. 18-24, 2011.
- RIDOUTT, B.G.; SANGUANSRI, P.; FREER, M.; HARPER, G.S. Water footprint of livestock: comparison of six geographically defined beef production systems. *International Journal Of Life Cycle Assessment*, v. 17, n. 2, p. 165-175, 2012.
- SALMORAL, G.; ALDAYA, M.M.; CHICO, D.; GARRIDO, A.; LAMAS, R. The water footprint of olives and olive oil in Spain. *Spanish Journal Of Agricultural Research*, v. 9, n. 4, p. 1089-1104, 2011.



METODOLOGIA PARA DETERMINAÇÃO DE ÁCIDO ASCÓRBICO EM SUCOS DE CITRUS UTILIZANDO CROMATOGRAFIA LÍQUIDA DE ALTA EFICIÊNCIA

J.D. Bresolin¹, S.Z. Hubinger¹

(1) Embrapa Instrumentação, Rua XV de Novembro, 1452, 13560-970, São Carlos, SP,
joana.bresolin@embrapa.br, silviane.hubinger@embrapa.br

Resumo: O ácido L-ascórbico (vitamina C), composto encontrado na natureza em frutas e hortaliças, é muito utilizado como indicador da qualidade dos alimentos de origem vegetal durante seu processamento e armazenamento. As metodologias tradicionais utilizadas para a quantificação deste composto em matrizes de origem vegetal são baseadas em colorimetria e por serem de baixa especificidade, podem ocasionar erros analíticos. O presente estudo propõe o uso de Cromatografia Líquida de Alta Eficiência na quantificação do ácido L-ascórbico em sucos de laranja e limão. Amostras 1 mL dos sucos foram levados a volume conhecido com ácido metafosfórico 3%. A corrida cromatográfica utilizou tampão fosfato pH 2,5 como fase móvel, coluna C18 e detector ultravioleta (254nm). Obteve-se a curva analítica das soluções aquosas do ácido L-ascórbico nas concentrações entre 10 e 125 mg/L. O método se mostrou linear, com valor de $r^2 = 0,994$. Através das análises dos cromatogramas dos sucos, observou-se que o método é capaz de separar o pico do ácido L-ascórbico em nível de linha de base, comprovando a especificidade e seletividade do método. Assim, pelos parâmetros avaliados, o método estudado apresentou-se adequado para a quantificação de vitamina C em sucos de citrus.

Palavras-chave: ácido ascórbico, suco de citrus, CLAE.

METHODOLOGY FOR DETERMINING ASCORBIC ACID IN CITRUS JUICES USING HIGH PERFORMANCE LIQUID CHROMATOGRAPHY

Abstract: The L-ascorbic acid (vitamin C), compound found naturally in fruits and vegetables, is widely used as an indicator of the quality of vegetables and foods during processing and storage. The traditional methods used to quantify this compound in vegetable matrices are based on colorimetry and present low specificity, causing analytical errors. The present study used the High Performance Liquid Chromatography for quantify the L-ascorbic acid in orange and lemon juices. Samples of 1 mL from juices were carried to a known volume with metaphosphoric acid 3%. The cromatografic run used phosphate buffer pH 2.5 as mobile phase, C18 column and UV detector (254nm). We obtained the calibration curve of aqueous solutions of L-ascorbic acid in concentrations between 10 and 125 mg/L. The method was linear, with a value for $r^2 = 0.994$. Analysing the chromatograms of juices, we observed that the method is able to separate the L-ascorbic acid at baseline level, proving the specificity and selectivity of the method. Thus, according to the evaluated parameters, the studied method presents a good suitable for the quantification of vitamin C in citrus juices.

Keywords: ascorbic acid, citrus juice, HPLC.

1. Introdução

O ácido L-ascórbico, também nomeado de vitamina C, é um composto redutor, naturalmente presente em frutas e hortaliças, sendo encontrado em quantidade elevada em frutas cítricas (HOWARD et al., 1999; JAYAPRAKASHA; PATIL, 2007). Este composto é importante na nutrição humana pela sua ação antioxidante e sua deficiência no organismo leva a um quadro clínico conhecido como escorbuto (BASU; SCHORAH, 1982).

O ácido ascórbico é um dos nutrientes mais afetados durante o processamento de frutas, e começa a sofrer oxidação logo após a colheita do vegetal, principalmente pela ação enzimática dentro da própria fruta (INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON VITAMIN C, 1981). Por isso sua quantificação é usada frequentemente como indicativo da qualidade nutricional e até mesmo de conservação dos alimentos (ASHOOR et al., 1984).

A metodologia analítica comumente empregada para a determinação de ácido ascórbico em amostras de origem vegetal é uma análise titulométrica baseada na redução do reagente de Tillmans, composto pelo 2,6-diclorofenol indofenol, e tal reação de oxi-redução pode ser identificada pela descoloração do reagente fenólico (INSTITUTO ADOLFO LUTZ, 2008). Porém, este método pode gerar um resultado incerto, devido à presença de interferentes (outros agentes redutores), à instabilidade do ácido ascórbico quando em solução aquosa e à coloração já presente nas amostras, que dificulta a identificação do ponto de viragem da titulação (BADOLATO et al., 1996).

Outros métodos bastante empregados também se baseiam em reações de oxi-redução com iodo ou cobre (BODOLATO et al., 1996). Tais análises também sofrem interferência de demais compostos redutores presentes e da coloração das amostras. Assim, surge a necessidade de se padronizar nova metodologia para a determinação do ácido ascórbico em amostras de origem vegetal, baseada em princípios de alta resolução, repetitividade e que minimizem o erro analítico.

Mais recentemente, com o objetivo de padronizar uma metodologia mais sensível na determinação do teor de ácido ascórbico, diversos estudos empregaram a Cromatografia Líquida de Alta Resolução (CLAE) na quantificação do composto utilizando diversas matrizes, coluna de troca iônica e avaliação da estabilidade (ROSA et al., 2007; BARCIA et al., 2010; BAIERLE et al., 2012). Porém, estes mesmos estudos reportam a dificuldade de quantificação do composto usando colunas de fase reversa pelo efeito causado pela matriz. Com esta finalidade, o presente estudo avaliou o uso de ácido metafosfórico como solução extratora e estabilizadora do composto e utilizou a técnica de CLAE com coluna de fase reversa para quantificar o ácido L-ascórbico extraído de sucos de laranja e limão.

2. Materiais e Métodos

Os sucos analisados foram obtidos por meio da extração manual dos frutos de *Citrus sinensis* (Laranja, variedade pera) e *Citrus limonium* (Limão, variedade tahiti). As amostras foram levadas a volume conhecido com ácido metafosfórico 3% (m/v), filtradas em unidades filtrantes descartáveis de teflon hidrofílico (porosidade 0,45µm) e colocadas em frasco âmbar. As amostras foram obtidas no comércio varejista da cidade de São Carlos.

O ácido L-ascórbico foi determinado utilizando uma coluna Agilent C18 (2,5x25mm,5µm) e tampão fosfato pH2,5 como fase móvel. O cromatógrafo líquido utilizado foi modelo Varian com detector Ultravioleta-Visível ajustado para leitura a 254nm. A vazão da fase móvel foi de 1,0 mL/min e o volume de injeção de 20µL.

O ácido L-ascórbico (pureza ≥ 99,0%) utilizado como padrão foi obtido de Sigma Life Science e os demais reagentes obtidos de Merck CO. Todo o experimento foi realizado em triplicata.

3. Resultados e Discussão

A figura 1 representa os cromatogramas obtidos com o padrão de ácido L-ascórbico e de uma amostra de suco de laranja e uma amostra de suco de limão. Os cromatogramas apresentaram picos simétricos com resolução em nível de linha de base e tempo de retenção de aproximadamente 4,6 minutos. Esta ótima resolução cromatográfica e o curto tempo de retenção indicam que o método proposto é rápido e eficiente para análises de ácido ascórbico nas matrizes estudadas. Observa-se um pequeno deslocamento do pico de ácido L-ascórbico nos cromatogramas dos sucos, que decorrem do efeito da matriz na corrida cromatográfica. Porém a adição de padrão nas amostras de suco confirmou a identidade do pico do ácido L-ascórbico.

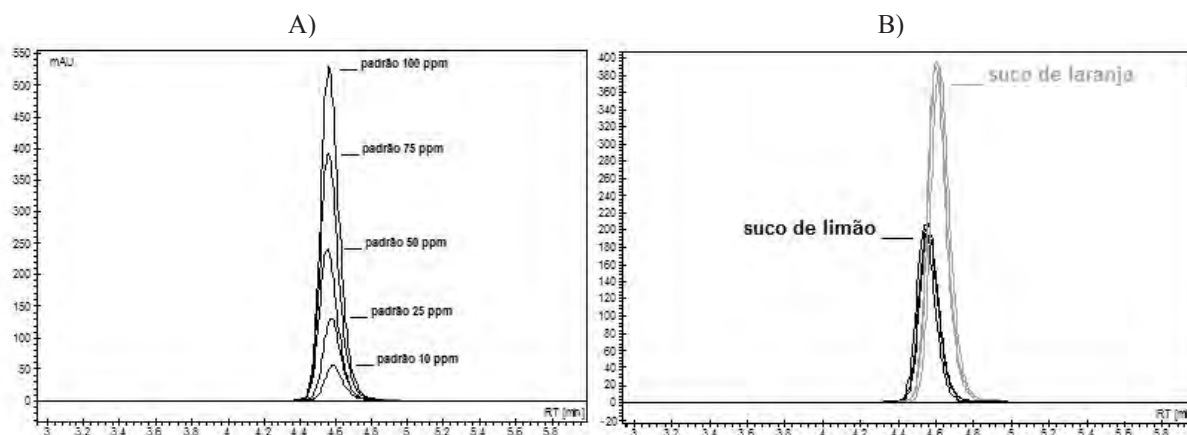


Figura 1. A) Cromatogramas do padrão e ácido L-ascórbico em solução aquosa e diferentes concentrações; B) cromatograma dos sucos de laranja e de limão diluídos 10 vezes em ácido metafosfórico 3%.

A equação da reta para a curva analítica obtida com análise do padrão de ácido L-ascórbico em solução aquosa foi $y = 0,6988x - 0,6004$ com $r^2 = 0,994$. O valor de r^2 demonstra o coeficiente de determinação da regressão linear e, quanto mais próximo de 1 estiver este valor, mais perto da perfeição estará a regressão linear obtida, ou seja, os valores obtidos pela equação da reta estarão próximos aos valores reais das amostras (CALLEGARI-JACQUES, 2003). Segundo a ANVISA (2003), o critério mínimo aceitável de coeficiente de correlação (r) é de 0,99, sendo que neste trabalho obtivemos $r = 0,997$. Assim, a curva analítica mostrou excelente linearidade no intervalo de concentração de 10-125 mg/L.

A tabela 1 se refere a teores de ácido L-ascórbico encontrados nas diferentes amostras estudadas. As concentrações empregadas para a determinação da curva analítica foram adequadas para os teores de ácido L-ascórbico encontrados nas amostras de sucos, quando estas foram diluídas 10 vezes em ácido metafosfórico 3%. Levando-se em consideração a variação que pode ocorrer entre diferentes frutos e diferentes estágios de maturação,

os valores encontrados se assemelham ao da literatura (ROSA et al., 2007; BARCIA et al., 2010; COUTO et al., 2010) mostrando que o ácido metafosfórico 3% permite uma eficiente extração e estabilização do composto, sem a necessidade de adição de outras substâncias estabilizantes e que o método em coluna de fase reversa permite a quantificação do composto com pouca interferência da matriz. Em trabalhos futuros, outras matrizes devem ser avaliadas.

Tabela 1. Teores de ácido ascórbico encontrados nas amostras estudadas.

Amostra	Teor de ácido ascórbico encontrado [#]
Suco de Limão Tahiti	373,93
Suco de Laranja pera	711,16

[#] unidade: partes por milhão

4. Conclusões

O presente método de quantificação de ácido L-ascórbico por CLAE em sucos cítricos apresentou excelente sensibilidade analítica, especificidade e linearidade, além de picos simétricos com boa resolução em nível de linha de base. Os parâmetros avaliados estão de acordo com as recomendações da legislação vigente no país (ANVISA, 2003), o que corrobora o uso do método proposto para quantificação deste composto por CLAE. A partir deste desenvolvimento preliminar, pretende-se aprofundar os estudos de quantificação de ácido L-ascórbico por CLAE em diferentes matrizes de origem vegetal.

Agradecimentos

À Embrapa Instrumentação pelo apoio financeiro.

Referências

- ANVISA 2003. Agência Nacional de Vigilância Sanitária, Brasil, Leis, decretos, etc. Resolução nº 899, de 29 de maio de 2003. Determina a publicação do “Guia para validação de métodos analíticos e bioanalíticos”. Diário Oficial da República Federativa do Brasil, Brasília. Disponível em: <http://www.anvisa.gov.br/legis/resol/2003/re/899_03re.htm>. Acesso em: 18 ago. 2014.
- ASHOOR, S. H.; WOODROW, C. M.; WELTY, J. Liquid chromatographic determination of ascorbic acid in foods. *Journal of International Association of Official Analytical Chemists*, v. 67, p. 78-80, 1984.
- BADOLATO, M. I. C. B.; SABINO, M.; LAMARCO, L. C. A.; ANTUNES, J. L. F. Estudo comparativo de métodos analíticos para determinação de ácido ascórbico em sucos de frutas naturais e industrializados. *Ciência e Tecnologia de Alimentos*, v. 16, n. 3, p. 206-210, 1996.
- BAIERLE, M.; BAIRROS, A.; MOREIRA, A. P.; BULCÃO, R.; ROEHRS, M.; FREITAS, F.; DURGANTE, J.; BRUCKER, N.; CHARÃO, M.; GARCIA, S. C. Quantificação sérica de vitamina C por CLAE-UV e estudo de estabilidade. *Química Nova*, v. 35, n. 2, p. 403-407, 2012.
- BARCIA, M. T.; JACQUES, A. C.; PERTUZATTI, P. B.; ZAMBIAZI, R. C. Determinação de ácido ascórbico e tocoferóis em frutas por CLAE. *Ciências Agrárias*, v. 31, n. 2, p. 381-390, 2010.
- BASU, T. K.; SCHORAH, C. J. Vitamin c in health and disease. Londres: AVI Pub. Co., 1982. 152 p.
- CALLEGARI-JACQUES, S.M. Bioestatística: princípios e aplicações. 3 ed. Porto Alegre: Artmed, 2003.
- COUTO, M. A. L.; CANNIATTI-BRAZACA, S.G. Quantificação de vitamina C e capacidade antioxidante de variedades cítricas. *Ciência e Tecnologia de Alimentos*, v. 30 (Supl. 1), p. 15-19, 2010.
- HOWARD, L. A.; WONG, A. D.; PERRY, A. K.; KLEIN, B. P. β -carotene and ascorbic acid retention in fresh and processed vegetables. *Journal of Food Science*, v. 64, n. 5, p. 929-936, 1999.
- INSTITUTO ADOLFO LUTZ. Métodos físico-químicos para análise de alimentos. 4 ed. São Paulo: Instituto Adolfo Lutz, 2008. 1020 p.
- INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON VITAMIN C. VITAMIN C: ASCORBIC ACID. Coventry, 1981. In: J.N. COUNSELL and D.H. HORNING (eds.). London, Applied Science Publ, 1981. p. 383.
- JAYAPRAKASHA, G. K.; PATIL, B. S. In vitro evaluation of the antioxidant activities in fruit extracts from citron and blood orange. *Food Chemistry*, v. 101, n. 1, p. 410-418, 2007.
- ROSA, J. S.; GODOY, R. L. O.; OIANO NETO, J.; CAMPOS, R. S.; MATTA, V. M.; FREIRE, C. A.; SILVA, A. S.; SOUZA, R. S. Desenvolvimento de um método de análise de vitamina C em alimentos por cromatografia líquida de alta eficiência e exclusão iônica. *Ciência e Tecnologia de Alimentos*, v. 27, n. 4, p.837-846, 2007.





SCREENING DE FUNGOS LIPOLÍTICOS E PRODUÇÃO DE LIPASES POR FERMENTAÇÃO EM ESTADO SÓLIDO UTILIZANDO RESÍDUOS AGROINDUSTRIAIS DO PROCESSAMENTO DO DENDÊ

E. de A. Silveira¹, P.W. Tardioli², C.S. Farinas¹

(1) Embrapa Instrumentação, Rua XV de Novembro, 1452, 13560-970, São Carlos, SP,
erick.biotec@yahoo.com.br; cristiane.farinas@embrapa.br

(2) Universidade Federal de São Carlos (UFSCar), Rodovia Washington Luiz, km 235, 13565-905,
São Carlos, SP, pwtardioli@ufscar.br

Resumo: As lipases (triacylglicerol hidrolases, EC 3.1.1.3) pertencem a uma classe de hidrolases que catalisam a hidrólise de triglicerídeos em glicerol e ácidos graxos livres. Além disso, as lipases também catalisam a hidrólise e a transesterificação de outros ésteres e exibem propriedades enantioseletivas, possuindo uma gama de aplicações biotecnológicas de grande interesse industrial. Neste contexto, o presente trabalho apresenta resultados parciais acerca da produção de lipases por Fermentação em Estado Sólido (FES) utilizando a fibra e borra de dendê (resíduos agroindustriais). Após triagem de potenciais fungos lipolíticos (plaqueamentos e confirmação através de FES usando farelo de trigo como substrato e óleo de oliva como indutor), o fungo filamentoso *Aspergillus niger* C foi selecionado para produção enzimática. Em 72h de cultivo, o fungo apresentou os maiores níveis de atividade (15,41 IU/mL e 58,27 IU/mg de proteínas totais) em fibra de dendê utilizando a borra como indutor. Esta linhagem mostrou-se promissora para produção de lipases utilizando tais resíduos agroindustriais e para estabelecer a Fermentação Combinada (FC) em etapas posteriores visando o desenvolvimento de um bioprocesso inovador para a produção de lipases, buscando também uma destinação adequada aos resíduos do processamento do dendê.

Palavras-chave: lipases, dendê, fermentação em estado sólido, fermentação combinada, resíduos agroindustriais.

SCREENING OF LIPOLYTIC FUNGI AND LIPASE PRODUCTION UNDER SOLID-STATE FERMENTATION USING AGROINDUSTRIAL WASTES FROM THE PALM OIL PRODUCTION PROCESSES

Abstract: Lipases (triacylglycerol hydrolase, EC 3.1.1.3) belong to a class of hydrolases, which catalyzes the hydrolysis of triglycerides to glycerol and free fatty acids. Furthermore, lipases also catalyze the hydrolysis and transesterification of other esters, exhibit enantioselective properties and have several biotechnological applications of great industrial interest. In this context, this work presents results on the lipase production under Solid-state Fermentation (SSF) using fiber and palm oil residues (agro-industrial wastes). After the screening of potential lipolytic fungi (platings and confirmation by SSF using wheat bran as substrate and olive oil as inducer), the filamentous fungus *Aspergillus niger* C was selected for the enzyme production. At 72h of cultivation, the fungus presented the highest levels of activity (15.41 IU/mL and 58.27 IU/mg of total protein) in palm oil fiber using draff as inducer. This strain proved to be promising for lipase production using agro-industrial residues and to establish the Combined Fermentation (CF) in later steps for the development of a novel bioprocess for lipases production, also seeking a suitable destination for wastes from the palm oil production processes.

Keywords: lipases, palm oil, solid-state fermentation, combined fermentation, agro-industrial residues.

1. Introdução

A busca por tecnologias “verdes” tem incentivado a comunidade científica a desenvolver novos processos de interesse industrial que utilizem matéria-prima renovável, reduzam o consumo energético e tenham menor impacto ambiental. Neste contexto, destacam-se os processos biotecnológicos. A grande motivação pelo uso de enzimas deve-se principalmente à redução do consumo energético do processo, pois enzimas atuam em condições brandas de temperatura e pressão, e à redução dos custos na etapa de purificação do produto final, pois, devido à alta seletividade e especificidade das enzimas, a formação de subprodutos indesejáveis é reduzida (VESCOVI, 2012). As lipases (triacylglicerol hidrolases, E.C 3.1.1.3), enzimas capazes de catalisar reações de hidrólise, esterificação e transesterificação, destacam-se dentre as enzimas mais investigadas e com vasto potencial de aplicação industrial. Reações catalisadas por lipases podem ser usadas industrialmente para vários propósitos, incluindo a hidrólise de óleos e gorduras, síntese de ésteres de ácidos graxos como ingredientes de cosméticos ou surfactantes, produção de intermediários para síntese orgânica, entre outros (PALOMO et al., 2002).

Ademais, como em qualquer aplicação que exige grandes quantidades de enzima, a produção de lipases depende da redução do custo para se tornar economicamente viável. A fermentação em estado sólido (FES) representa uma interessante alternativa para a produção de enzimas industriais com menores custos, com a vantagem de utilizar resíduos agroindustriais como meio de cultura. Porém, a maioria da produção industrial em larga escala de enzimas usa a tecnologia de fermentação submersa (FSm) devido à maior facilidade do monitoramento e controle do processo (SINGHANIA et al., 2010). Assim, é neste contexto que é de interesse validar a potencial produção de lipases pelo processo de fermentação combinada (FC), o qual busca reunir as principais vantagens de utilização tanto da FES quanto da FSm quando se trata de bioprocessos.

Este trabalho objetiva a produção de lipases por fermentação em estado sólido utilizando o fungo filamentosso *Aspergillus niger* C selecionado após triagem de microrganismos potencialmente produtores. A principal contribuição deste trabalho foi identificar o melhor fungo produtor de lipase e estabelecer um processo de FES buscando utilizar resíduos agroindustriais do processamento do dendê para posterior complementação com o desenvolvimento da FC.

2. Materiais e Métodos

2.1. Screening de fungos produtores de lipases

Inicialmente, 18 fungos filamentosos da coleção da Embrapa foram submetidos a triagem em placas utilizando tributirina como substrato em que se verificou a formação de halo transparente ao redor da colônia e foi calculado o índice enzimático (relação entre tamanho do halo e o tamanho da colônia). Posteriormente, foram selecionados 8 destes fungos: 3 com maiores índices enzimáticos, 2 intermediários e 3 negativos para novo plaqueamento, mas desta vez utilizando o óleo de oliva como substrato e Rodamina B (BARROS et al., 2013). Por fim, os testes de plaqueamentos foram confirmados através de FES com farelo de trigo como substrato e óleo de oliva como indutor.

2.2. Fermentação em estado sólido (FES)

Os experimentos em FES foram conduzidos utilizando a fibra de dendê como substrato e ainda borra alcalina como indutor na produção de lipases – resíduos agroindustriais do processamento do óleo de dendê. A concentração do inóculo foi de 1.10^7 esporos por grama de fibra e os cultivos foram realizados em condições estáticas em estufa a 30 °C, com 80% de umidade e foram acompanhados durante 96h. Todos os experimentos foram feitos em triplicata.

2.3. Determinação da atividade enzimática e proteínas totais

A atividade hidrolítica das lipases foi determinada pelo método de hidrólise do azeite de oliva (SOARES et al., 1999) e também foi utilizada a metodologia de hidrólise do pNPP (p-nitrofenil-palmitato) (KORDEL et al., 1991). A quantificação de proteínas foi feita pelo método de Bradford (1976).

3. Resultados e Discussão

Para os testes em placas com tributirina, as melhores linhagens (que apresentaram maiores índices enzimáticos) foram P77C5, P50B2 e *Aspergillus niger* 12. Já para os plaqueamentos em meio contendo óleo de oliva e Rodamina B, testes qualitativos que apenas revelam a presença ou ausência de lipases, as linhagens P75P1 e P77C5 apresentaram-se negativas (ausência de lipase), enquanto que todas as outras linhagens apresentaram produção da enzima (Tabela 1). Assim como os plaqueamentos realizados por Gutarra, Castilho e Freire (2005) também sugerem, os resultados deste trabalho evidenciam certo perfil de secreção das enzimas lipases e esterases pelos diferentes fungos: a linhagem P77C5 somente apresentou halo de hidrólise para substrato de cadeia curta (tributirina, C4) indicando uma predominância na produção de esterases, enquanto que as linhagens P18E2 e *Trichoderma harzianum* apresentaram halo de hidrólise para substrato de cadeia longa (óleo de oliva, C18) indicando que produzem predominantemente lipases. Os demais fungos provavelmente sintetizam as duas referidas enzimas, com exceção do fungo P75P1 que não apresentou nenhum halo hidrolítico.

Com relação aos ensaios feitos em FES-Farelo de trigo utilizando óleo de oliva como indutor para confirmação dos plaqueamentos, os extratos brutos destas 8 linhagens foram testados segundo os métodos descritos no item 2.3. Após 72h de cultivo as linhagens apresentaram atividade lipolítica máxima (Tabela 2). Não foi possível realizar o método do pNPP para as linhagens de *A. niger* devido aos seus extratos terem coloração escura, prejudicando a leitura em espectrofotômetro. Os dados revelam que, quando aplicados em processos fermentativos, os fungos P77C5 e P75P1 são capazes de produzir lipases, resultados que conflitam com os dados de plaqueamentos mostrados anteriormente, inferindo que os testes de triagem em placa são um bom guia para selecionar linhagens promissoras, porém não são conclusivos, devendo-se realizar uma fermentação que comprove a produção enzimática. As linhagens de *A. niger* apresentaram as maiores atividades dentre todas as linhagens e, assim, foi selecionado o fungo *Aspergillus niger* C para produção de lipases em FES utilizando fibra e borra de dendê.

Tabela 1. Plaqueamentos dos fungos filamentosos utilizando substrato de cadeia curta (tributirina) e de cadeia longa (óleo de oliva) com Rodamina B - revelação sob luz UV.

Fungos	Tributirina				Rodamina B
	Média Øc	Média Øh	i.e.	Desvio Padrão	Revelação sob UV
P77C5	6,67	11,67	1,75	0,10	-
P50B2	11,67	19,33	1,66	0,02	+
<i>A. niger</i> I2	21,67	29,00	1,34	0,02	+
<i>A. niger</i> C	26,33	29,67	1,13	0,04	+
<i>A. niger</i> IIT53A14	21,67	24,00	1,11	0,03	+
P75P1	27,00	0,00	0,00	0,00	-
P18E2	19,33	0,00	0,00	0,00	+
<i>T. harzianum</i>	48,67	0,00	0,00	0,00	+

Øc= diâmetro da colônia (mm); Øh= diâmetro do halo (mm); i.e.= índice enzimático (Øh / Øc); (+) = presença de halo lipolítico fluorescente; (-) = ausência de halo lipolítico fluorescente

Tabela 2. Atividade Lipolítica (U/mL) em 72h de cultivo FES-Farelo de trigo e óleo de oliva.

	p-NPP	Óleo de oliva
<i>A. niger</i> C	-	85,33 ± 3,33
<i>A. niger</i> IIT53A14	-	51,73 ± 7,79
<i>A. niger</i> I2	-	27,73 ± 1,85
P77C5	0,072 ± 0,004	25,6 ± 2,88
P75P1	0,119 ± 0,000	19,2 ± 2,88
P18E2	0,548 ± 0,072	19,2 ± 4,45
<i>T. harzianum</i>	0,311 ± 0,005	8,27 ± 3,70
P50B2	0,070 ± 0,001	6,67 ± 3,23

Os perfis de produção de lipase em meio contendo os resíduos do processamento do dendê estão representados na figura 1 abaixo. Após 72h de cultivo, a linhagem utilizada apresentou os maiores níveis de atividade lipásica: 15,41 IU/mL e 58,27 IU/mg de proteínas totais. Em trabalhos anteriores(Penha *et al.*, 2014), a adição de borras alcalinastambém conduziu à produção de maiores quantidades de lipase, revelando-se ser um eficiente método indutor na FES com a torta (fibra) de dendê. Dessa maneira, em etapas futuras, será estabelecido o procedimento de fermentação submersa para produção de lipase por *A. niger* C para então se iniciar os testes de produção da enzima através da fermentação combinada.

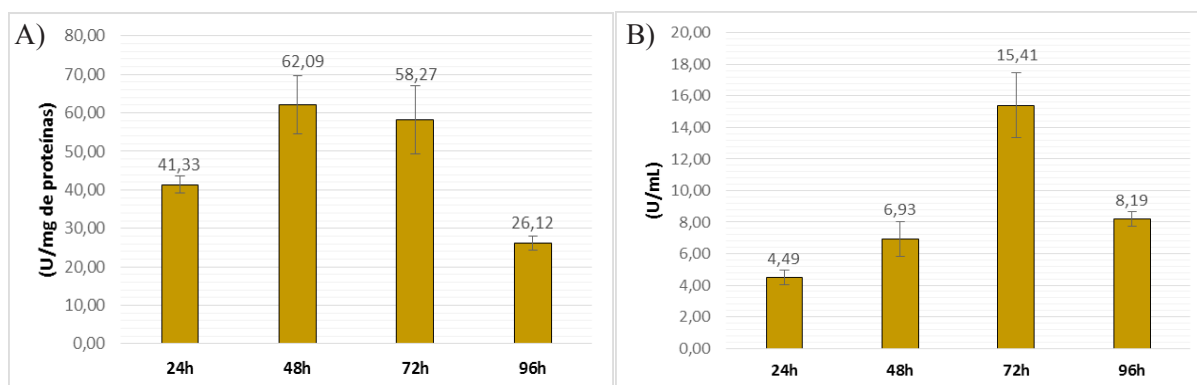


Figura 1 - (A) Atividade lipolítica (U/mL) do fungo *A.niger* C cultivado em FES utilizando resíduos agroindustriais do processamento do dendê. (B) Atividade lipolítica específica (U/mg de proteínas totais) do fungo *A.niger* C cultivado em FES utilizando resíduos agroindustriais do processamento do dendê.

4. Conclusões

Os testes de plaqueamentos representam um guia para triagem de fungos lipolíticos, porém não são ensaios conclusivos devendo-se realizar um processo fermentativo posterior para comprovação dos resultados. A linhagem *Aspergillus niger* C apresentou os maiores níveis de atividade dentre todos os fungos filamentosos testados em FES-Farelo de trigo sendo, assim, utilizada em FES-torta de dendê, mostrando-se bastante promissora para dar continuidade à pesquisa no intuito de estabelecer e validar o inovador processo de fermentação combinada para a produção de lipases.

Agradecimentos

À FAPESP e à Embrapa pelo apoio financeiro e à Embrapa Instrumentação, Laboratório de Agroenergia pela infraestrutura cedida.

Referências

- BARROS, F. F. C. et al. Production of Enzymes from Agroindustrial Wastes by Biosurfactant-Producing Strains of *Bacillus subtilis*. *Biotechnology Research International*: 9 p. 2013.
- BRADFORD, M. Rapid and sensitive method for quantitation of microgram quantities of protein utilizing principle of protein-dye binding. *Analytical Biochemistry*, v. 72, n. 1-2, p. 248-254, 1976.
- GUTARRA, M. L. E.; CASTILHO, L. R.; FREIRE, D. M. G. Seleção de Fungos Produtores de Lipase por Fermentação no Estado Sólido. XV Simpósio Nacional de Fermentações (SINAFERM). Recife, PE. 2005.
- KORDEL, M. et al. Extracellular lipase of *Pseudomonas* sp strain atcc-21808 - purification, characterization, crystallization, and preliminary-x-ray diffraction data. *Journal of Bacteriology*, v. 173, n. 15, p. 4836-4841, 1991.
- PALOMO, J. M. et al. Interfacial adsorption of lipases on very hydrophobic support (octadecyl-Sepabeads): immobilization, hyperactivation and stabilization of the open form of lipases. *Journal of Molecular Catalysis B-Enzymatic*, v. 19, p. 279-286, 2002.
- PENHA, E. M. et al. Avaliação da estabilidade de lipases produzidas por *Aspergillus niger* 11T53A14 para aplicação na síntese de biodiesel em meio etanólico. SEMINÁRIO BRASILEIRO DE TECNOLOGIA ENZIMÁTICA. Rio de Janeiro, RJ 2014.
- SINGHANIA, R. R. et al. Advancement and comparative profiles in the production technologies using solid-state and submerged fermentation for microbial cellulases. *Enzyme Microb. Technol.*, v. 46, n. 7, p. 541-549, 2010.
- SOARES, C. M. F. et al. Characterization and utilization of *Candida rugosa* lipase immobilized on controlled pore silica. *Appl. Biochem. Biotechnol.*, v. 77-79, n. Twentieth Symposium on Biotechnology for Fuels and Chemicals, 1998, p. 745-757, 1999.
- VESCOVI, V. Extração, purificação e imobilização de lipases vegetais destinadas à síntese de biodiesel e ésteres. 2012. 79 (Mestrado). Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de São Carlos, UFSCar



DESENVOLVIMENTO DE SEQUÊNCIAS DE PULSO NO ESTADO ESTACIONÁRIO SSFP COM MÚLTIPLOS BLOCOS DE AQUISIÇÃO

T.B. Moraes¹, L.A. Colnago²

(1) Instituto de Física de São Carlos, Avenida Trabalhador São-Carlense, 400, 13566-590, São Carlos, SP, tiagobuemoraes@gmail.com

(2) EMBRAPA Instrumentação, Rua XV de Novembro, 1452, 13560-970, São Carlos, SP, luiz.colnago@embrapa.br

Resumo: O objetivo deste trabalho é avaliar detalhadamente as sequências de pulsos SSFP (Precessão Livre no Estado Estacionário) com alternância e incremento de fase e propor novas técnicas rápidas de aquisição para RMN de alta resolução. Diversas sequências de pulso SSFP com alternância e incremento de fase foram implementadas, e verificou-se que através das sequências SSFP (convencional), SSFPx-x (com variação de 180° nas fases dos pulsos) e SSFPdx (com incremento dx de fase entre os pulsos) pode-se suprimir a componente *eco* no sinal no domínio do tempo e assim diminuir as anomalias de fase, amplitude observadas nos espectros.

Palavras-chave: precessão livre no estado estacionário, RMN.

DEVELOPMENT OF STEADY STATE FREE PRECESSION PULSES SEQUENCES WITH MULTIPLE ACQUISITIONS BLOCHS

Abstract: The aims of this study is to evaluate in detail the sequence SSFP (*Steady State Free Precession*) with phase alternation and phase increment, to propose new techniques for fast acquisition in high resolution NMR. Various pulse sequences with alternating SSFP and phase increment were proposed, and it was found that the use of SSFP sequences (standard), SSFPx-x (alternation of 180° in the phases of pulses) and SSFPdx (with dx phase increment between pulses) can suppress the the time domain echo component of the signal and reduce the phase and amplitude anomalies observed in the spectra.

Keywords: steady state free precession, NMR.

1. Introdução

Os sinais de Ressonância Magnética Nuclear (RMN) tem normalmente baixa intensidade e consequentemente os espectros apresentam baixa razão sinal ruído (s/r) (CARR, 1958). Por isso, desenvolver tecnologias para aumentar a razão s/r tem sido uma área de constante desenvolvimento. Como a intensidade do sinal de RMN cresce com o campo magnético externo B_0 uma das principais soluções tem sido o desenvolvimento de ímãs com campo magnético cada vez mais intensos. No entanto, o custo de ímãs de campo muito intenso representa bem mais do que 50% do custo do equipamento. Assim, muitos outros métodos de menor custo vem sendo desenvolvidos para melhorar a razão s/r.

Nas últimas duas décadas, muitas técnicas baseadas em transferência de polarização foram desenvolvidas, melhorando a sensibilidade dos sinais de RMN, como a *optical pumping*, *parahydrogen-induced polarization* e *dynamic nuclear polarization* (MORAES et al., 2014). Apesar do sucesso em aumentar até centenas de vezes a intensidade dos sinais, tais técnicas requerem a adição de substâncias químicas nas amostras ou da utilização de acessórios sofisticados e caros.

Um outro grande avanço foi a introdução das sondas criogênicas que operam na temperatura de ebulição de hélio líquido. Essas sondas aumentam significativamente a razão s/r, mas tem um custo de aquisição e manutenção muito caros. Uma sonda criogênica pode custar cerca de US\$ 300.000,00.

Assim, o objetivo deste projeto é aprimorar a técnica de precessão livre no estado estacionário SSFP (FREEMAN et al., 1971; SCHWENK et al., 1971; MORAES et al., 2014), para aumentar a razão s/r em espectros de RMN em alta resolução. A principal vantagem da SSFP é que pode realizar milhares de médias em um intervalo de tempo menor que T_1 . Métodos similares já vêm sendo usados com sucesso em MRI (*Magnetic Resonance Imaging*) (BANGERTER et al., 2004), RMN em baixo campo e NQR (*Nuclear Quadrupole Resonance*) (RUDAKOV et al., 1997) para melhorar a razão s/r ou acelerar as medidas em mais de uma ordem de grandeza.

2. Materiais e Métodos

Os sinais de RMN ^1H e ^{13}C foram adquiridos no espectrômetro AVANCE III Bruker 14,1 T (600 MHz) pertencente a *Embrapa Instrumentação*, São Carlos - SP. As amostras utilizadas foram: para espectros de ^1H : H_2O

com D₂O; para os espectros de ¹³C foi utilizado Sacarose (C₁₂H₂₂O₁₁) dissolvida em D₂O, preparadas em tubos de 5 mm. O deslocamento químico foi expressado em δ (partes por milhão) relativo ao tetrametilsilano (TMS).

3. Resultados e Discussão

Foram analisados os casos com 2, 4 e 8 blocos de aquisição na SSFP com alternância de fase. Na transição de um bloco ao outro foi necessário introduzir um bloco de pulsos para que a magnetização estabeleça o novo estado estacionário e as sequências foram denominadas SSFPdx-n2, SSFPdx-n4 e SSFPdx-n8.

A sequência com 2 blocos, SSFPdx-n2, apresenta o primeiro bloco pulsos com incremento de fase 0 e o segundo com incremento π. A sequência com 4 blocos, SSFPdx-n4, apresenta blocos com incremento 0, π/2, π e 3π/2. E para a sequência com 8 blocos, SSFPdx-n8, incrementos de 0, π/8, π/4, 3π/8, π, 5π/8, 3π/4 e 7π/8, correspondendo a soma de todos os blocos.

A Figura (1) apresenta o perfil de excitação H₂O/D₂O para sequências SSFPdx-n2, SSFPdx-n4 e SSFPdx-n8, respectivamente com (a) 2, (b) 4 e (c) 8 blocos de aquisição, utilizando intervalo de tempo entre os pulsos de T_p = 100ms, ângulo de flip θ = 90° e 8 médias. Essas sequências removem as regiões de supressão, diminuindo as anomalias de fase e amplitude observadas nos espectros, como será apresentado na próxima seção. A desvantagem aparente, até o momento, é a necessidade de esperar a estabilização de cada estado estacionário para realizar as aquisições. Este tempo de estabilização é da ordem do maior T₁ da amostra, de modo que quando aumentamos demasiado o número de blocos de SSFPdx, elevamos o tempo total de aquisição do sinal.

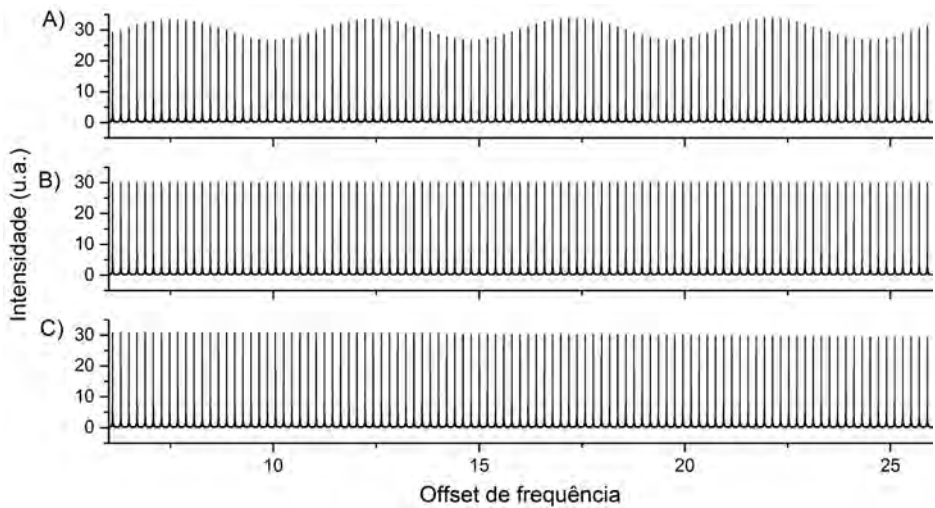


Figura 1. Perfil de excitação H₂O/D₂O para sequências SSFPdx-n2, SSFPdx-n4 e SSFPdx-n8, respectivamente com (a) 2, (b) 4 e (c) 8 blocos de aquisição, utilizando T_p=100ms, θ=90° e 8 médias.

Os primeiros testes com as sequências SSFP com múltiplos blocos foram utilizadas para aquisição de espectros de núcleos com baixa sensibilidade como o ¹³C. O interesse em se estabelecer esse método para núcleos de baixa sensibilidade é motivado pelo grande ganho no tempo total do experimento. Desta forma, abaixo fazemos a comparação entre espectros adquiridos com técnicas convencionais de aquisição espectral (zg e zgpg30), mostrando que espectros que levariam cerca de 6 horas para aquisição, podem ser obtidos com a mesma relação s/r em questão de minutos, as vantagens e desvantagem serão discutidas abaixo.

A Figura (2) apresenta espectros de ¹³C de 3,0 mg de sacarose dissolvido em 500 µl de D₂O, adquiridos com a sequência de pulso convencional (zgpg30 - Bruker) e com as sequências SSFPdx com 2, 4 e 8 blocos. A Tabela (1) apresenta os parâmetros de aquisição e os tempos necessários para cada aquisição.

Tabela 1. Parâmetros utilizados nas sequências de pulso Padrão, SSFP, SSFPdx-n2, SSFPdx-n4 e SSFPdx-n8.

Seq. Pulso	Padrão	SSFP	SSFPdx-n2	SSFPdx-n4	SSFPdx-n8
Tempo aquisição (at)	1.3 s	99.7 ms	99.7 ms	99.7 ms	99.7 ms
Tempo de reciclo (T _r)	1.0 s	0.3 ms	0.3 ms	0.3 ms	0.3 ms
Ângulo rad. incidente (θ)	30°	90°	90°	90°	90°
Tempo total experimento 2048	1h42m	3m32s	3m32s	3m32s	3m37s
Relação Sinal Ruído 2048	12,6	21,9	15,6	14,9	16,6
Tempo total experimento 8192	6h46m	14m5s	14m6s	14m7s	14m11s
Relação Sinal Ruído 8192	50,4	39,8	35,3	36,0	31,6

Os espectros padrões foram adquiridos com 2048 e 8192 médias, totalizando 1h 42min e 6h 46min de experimento respectivamente. De modo a compararmos com as sequências SSFP realizamos as aquisições fixando o

número de médias, assim os espectros da Figura (2) à esquerda apresentam as aquisição com total de 2048 médias e à direita com 8192.

Os espectros adquiridos com a sequência SSFP convencional, apresentam o ganho efetivo no tempo experimental, entretanto introduzem sérias anomalias de fase a amplitude dos picos, quando comparados com os espectros obtidos com as sequências convencionais, como pode ser observado próximo a 70 ppm. As sequências SSFPdx com 2, 4 e 8 blocos melhoram consideravelmente a relação de amplitude dos picos, estabelecendo um perfil mais uniforme das amplitudes e reduzem as anomalias de fase, mantendo a característica do tempo reduzido na aquisição dos sinais.

Pode-se notar que a relação s/r da sequência SSFP é maior que a obtida com a sequência Padrão com 2048 médias, e maior que a das sequências SSFPdx, Tabela (1). Apesar de a SSFP ter melhor relação s/r, este fato não é vantajoso uma vez que as amplitudes de alguns picos sofrem supressão e fortes problemas de fase. Temos então que a relação s/r obtida para a sequência Padrão 2048 e SSFPdx estão bem próximas, onde as vantagens introduzidas pela SSFPdx de evitar anomalias de fase e amplitude mantendo a característica da aquisição rápida fortalecem as vantagens do método.

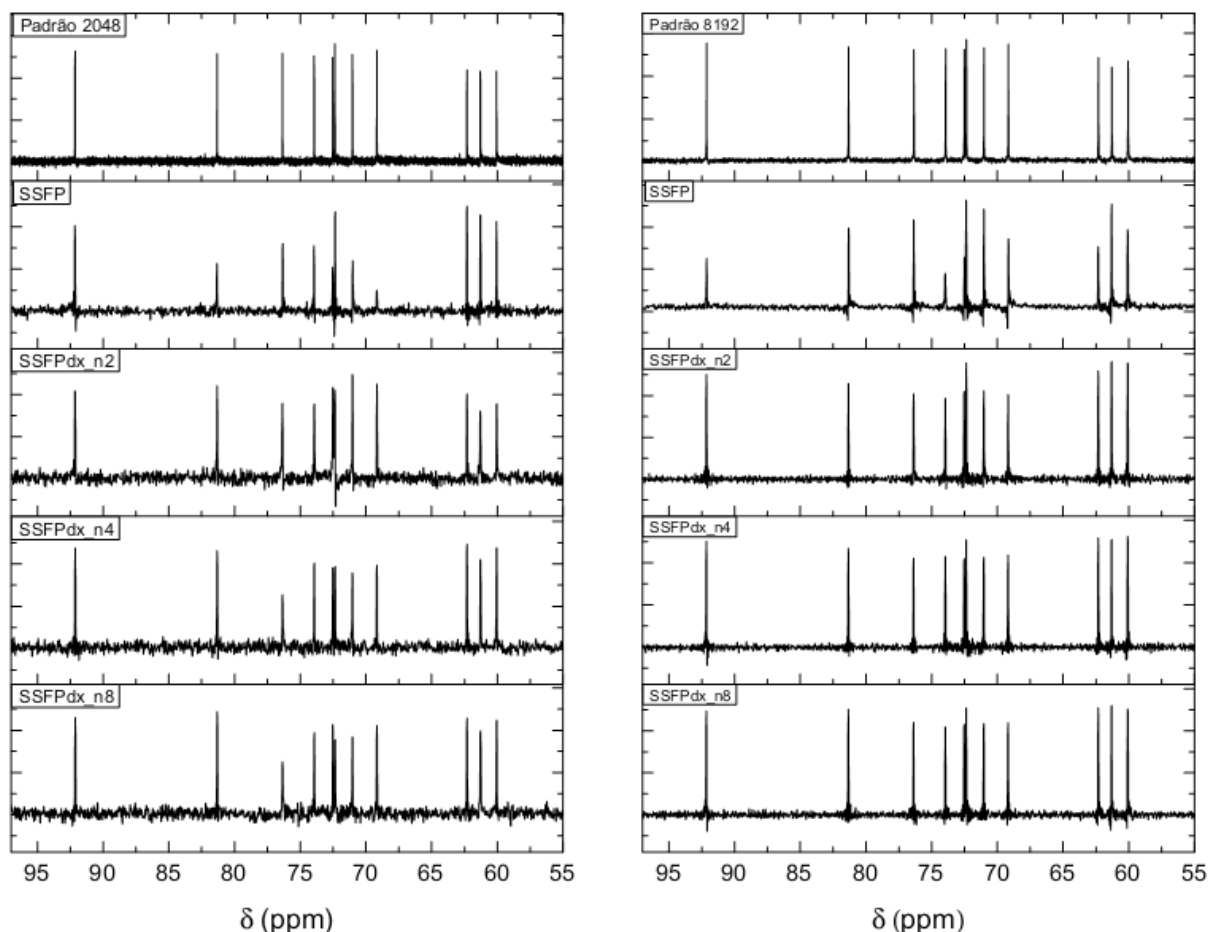


Figura 2. Comparação entre os espectros de ^{13}C Sacarose adquiridos com as sequências Padrão, SSFP e SSFPdx com 2048 (esquerda) e 8192 médias (direita).

Os espectros adquiridos com 8192 médias, Figura (2) à direita, o experimento Padrão com mais de 6 horas de duração caiu para apenas 14 minutos. Ao compararmos a relação s/r dos espectros vemos que para a sequência Padrão é bem superior. Isto vem que ao estabelecer o estado estacionário a magnetização diminui consideravelmente de amplitude, e mesmo realizando muitas médias, para experimentos de longa aquisição os espectros SSFP perdem na relação s/r. Evidentemente essa comparação vale para quando mantemos o mesmo número de médias, se aumentarmos o número de médias das SSFPdx podemos obter melhor relação s/r.

4. Conclusões

A SSFP com alternância e incremento de fase (SSFPdx) apresenta grande eficiência na eliminação da componente *eco* nos sinais no estado estacionário. As aplicações apresentadas com a sequência SSFPdx com 2, 4 e 8 blocos efetivamente reduziram o tempo total de aquisição dos espectros de alta resolução em núcleos de baixa sensibilidade, como o ^{13}C . A perda de resolução nos espectros devido ao forte truncamento do sinal pode ser contornada através da utilização de outros métodos de processamento, tais como o FDM (*Filter Diagonalization Method*).

Agradecimentos

Os autores gostariam de agradecer ao IFSC - USP, EMBRAPA Instrumentação, pelo suporte técnico e a FAPESP (processo 2011/11160-3) pela bolsa concedida.

Referências

- CARR, H.Y.; Steady-State Free Precession in Nuclear Magnetic Resonance, *Physical Review*, v. 112, p. 1693-1701, 1958.
- FREEMAN, R., HILL, H.D.W.; Phase and Intensity Anomalies in Fourier Transform NMR, *Journal of Magnetic Resonance*, v. 4, p. 366-383, 1971.
- SCHWENK, A.; NMR Pulse Technique with High Sensitivity, *Journal of Magnetic Resonance*, v. 5, p. 376-389, 1971.
- RUDAKOV, T.N., MIKHALTSEVICH, V.T., SELCHIKHIN, O.P.; The use of multi-pulse nuclear quadrupole resonance techniques for the detection of explosives containing RDX, *Journal of Physics D: Appl. Phys.*, v. 30, p. 377, 1997.
- BANGERTER, N.K., HARGREAVES, B.A., VASANAWALA, S.S., PAULY, J.M., GOLD, G.E., NISHIMURA, D.G.; Analysis of Multiple-Acquisition SSFP, *Magnetic Resonance in Medicine* v. 51, p. 1038-1047, 2004.
- MORAES, T.B., SANTOS, P.M., MAGON C.J., COLNAGO L.A.; Supression of Spectral Anomalies in SSFP -NMR signal by the Krylov Basis Diagonalization Method, *Journal of Magnetic Resonance*, v. 243, p. 74-80, 2014.



QUANTIFICAÇÃO DE GLICOSE E ETANOL NA FERMENTAÇÃO ALCÓOLICA POR ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO PRÓXIMO (NIR)

A.S.S. Pinto¹, S.C. Pereira², M.P.A. Ribeiro¹, C.S. Farinas²

(1) Universidade Federal de São Carlos, DEQ/UFSCar, Rod. Washington Luís, SP 310, Km 235, 13565-905, São Carlos, SP, ariane_sbrice@hotmail.com, marceloribeiro@ufscar.br

(2) Embrapa Instrumentação, R. Quinze de Novembro, 1452, 13560-970 São Carlos, SP, sandracerqueirapereira@gmail.com, cristiane.farinas@embrapa.br

Resumo: O monitoramento do processo de fermentação alcoólica é essencial para o controle de sua eficiência. Contudo, ainda não há métodos rápidos e práticos bem definidos. O presente estudo utilizou a técnica de espectroscopia na região do infravermelho próximo (NIR) associada à análise multivariada para monitorar a produção de etanol celulósico. A biomassa foi proveniente do processamento de quatro variedades de cana-de-açúcar. O conjunto de dados espectrais foi baseado na análise de amostras sintéticas e reais. Os espectros foram modelados utilizando-se a Regressão por Mínimos Quadrados Parciais (PLS). O número de variáveis latentes foi definido com base nos resultados da Validação Cruzada (*leave-one-out*). Diversas combinações empregando dados espectrais de amostras sintéticas e reais foram analisadas a fim de garantir o melhor modelo de previsão. Consideraram-se oito variáveis latentes para ambos compostos. Como resultado, obtiveram-se erros de previsão na validação externa (RMSEP) de $\pm 0,80$ g/L para etanol e de $\pm 1,20$ g/L para glicose. Portanto, a metodologia PLS-NIR foi capaz de quantificar as concentrações analisadas com acurácia, mostrando-se, assim, eficaz na previsão da composição do caldo fermentativo da produção de etanol celulósico.

Palavras-chave: etanol celulósico, espectroscopia no infravermelho próximo, análise multivariada.

MEASUREMENT OF GLUCOSE AND ETHANOL IN ALCOHOLIC FERMENTATION BY NEAR-INFRARED SPECTROSCOPY (NIR)

Abstract: The monitoring of the fermentation process is essential for the control of its efficiency. However, there are no well-defined methods that are fast and practical for such application. The present study used the technique of near-infrared spectroscopy (NIR) associated with multivariate analysis to monitor the production of cellulosic ethanol. The biomass came from the processing of four varieties of sugarcane. The set of spectral data was based on the analysis of real and synthetic samples. The spectra were modeled using the Partial Least Squares Regression (PLS). The number of latent variables was defined based on the results of Cross Validation (*leave-one-out*). The calibration matrices were constructed with different sets of data to ensure the best model. Eight latent variables were considered for both compounds. As a result, there were obtained prediction errors in the external validation (RMSEP) around ± 0.80 g/L for ethanol and ± 1.20 g/L for glucose. Therefore, the methodology PLS-NIR was able to accurately measure the concentrations in the fermentation broth of the of cellulosic ethanol production process.

Keywords: cellulosic ethanol, near-infrared spectroscopy, multivariate analysis.

1. Introdução

Com a Crise do Petróleo na década de 70, o governo brasileiro passou a utilizar o etanol como combustível alternativo aos combustíveis fósseis. Em 1973, a partir do Programa Nacional do Alcool, o Brasil tornou-se o pioneiro na produção de bioenergia em larga escala e, desta forma, o álcool etílico tornou-se um produto industrial importante para a economia do país. Segundo o balanço energético brasileiro de 2014, a demanda energética de etanol teve um crescimento de 20,0% em 2013 com relação ao ano anterior. Pesquisas preveem uma demanda potencial de 47,5 bilhões de litros deste biocombustível para 2015 (MILANEZ, 2012). Neste cenário, avanços tecnológicos que levem à otimização do processo produtivo do etanol são de suma importância para as indústrias do setor.

A fermentação alcoólica é realizada na maioria dos processos industriais pela levedura *Saccharomyces cerevisiae*, que utiliza açúcares simples como substrato na geração de etanol. Este processo ocorre a partir do consumo de açúcares, que são encontrados no caldo de cana-de-açúcar e podem ser alternativamente obtidos a partir da hidrólise de açúcares superiores presentes no material celulósico das plantas. A produção de etanol celulósico, ou etanol de segunda geração, é uma potencial estratégia para aumentar a produção deste biocombustível sem a

necessidade de expandir áreas de cultivo da cana-de-açúcar e competir com as áreas cultiváveis utilizadas para a produção de alimentos.

Mensurar a concentração do substrato e do produto ao longo do tempo de fermentação é crucial para o controle do balanço de massa da reação bioquímica e, consequentemente, determinante da economicidade do processo em questão. Os componentes químicos da fermentação podem ser quantificados com precisão a partir da Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (do inglês, *High Performance Liquid Chromatography*, HPLC), embora este método seja demorado e haja perda das amostras analisadas.

A Espectroscopia no Infravermelho Próximo (do inglês, *Near Infrared Spectroscopy*, NIR) associada às técnicas de calibração multivariada (PLS-NIR) representam uma alternativa à quimiometria convencional. A regressão por mínimos quadrados parciais (do inglês, *Partial Least Squares*, PLS) é umas das principais técnicas de análise multivariada encontradas na literatura. O PLS-NIR mostrou-se eficiente no monitoramento de diversos produtos em misturas de compostos e destaca-se por quantificar multi-constituintes com o mínimo, ou nenhuma, preparação da amostra, de forma rápida e não destrutiva (HONGQIANG e HONGZHANG, 2008).

No presente estudo, avaliou-se a utilização de PLS-NIR para a análise multivariada dos principais componentes da fermentação alcoólica para obtenção de etanol celulósico, comparando-se diferentes formas de montar a matriz calibração, sendo que esta foi formada tanto por amostras sintéticas quanto por amostras obtidas do meio fermentativo.

2. Materiais e Métodos

2.1. Amostras reais: processo de produção do etanol celulósico

Bagaço e palha de cana-de-açúcar foram secos e processados de acordo com o modelo de produção de etanol celulósico desenvolvido pela Embrapa Agroenergia. O monitoramento da glicose foi realizado por kit enzimático (Doles®, Brasil) e a produção de etanol foi monitorada através da Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (*High Performance Liquid Chromatography*, HPLC) (PEREIRA et al. 2013).

2.2. Amostras sintéticas

As amostras sintéticas foram preparadas a partir da diluição de uma solução tampão de citrato de sódio (5 mM e pH = 4,5) com concentração inicial de 200 g/L de etanol e de 180 g/L de glicose. Aferiram-se diferentes diluições destas soluções para cada componente estudado puro (P). Partindo-se do mesmo tampão, obtiveram-se misturas ideais (M) de produto e substrato em diversas proporções, as quais foram escolhidas aleatoriamente. O conjunto de amostras composto por ambas soluções, P e M, foi definido como conjunto de amostras sintéticas (PM).

2.3. Varredura no infravermelho próximo, tratamento e análise matemática dos espectros

Um espectrômetro FT-NIR da Perkin Elmer (*Spectrum 100N*) foi utilizado na leitura de todas as amostras deste estudo. Os espectros foram obtidos na temperatura de, aproximadamente, 25 °C, consistindo na média de 32 varreduras numa região de comprimentos de onda variando entre 4.000 a 10.000 cm⁻¹. Os espectros foram obtidos na temperatura de, aproximadamente, 25 °C, consistindo na média de 32 varreduras numa região de comprimentos de onda variando entre 4.000 a 10.000 cm⁻¹. Os espectros originais foram pré-tratados, considerando-se o alisamento pela média com e sem a redução do número de pontos, bem como as derivadas primeira e segunda. Os espectros tratados foram modelados a partir da multicalibração. A fim de verificar qual modelo prevê a concentração dos analitos com maior acurácia, avaliaram-se três conjuntos de calibração distintos formados a partir de amostras puras (P), misturas (M) e reais (F). O modelo de calibração utilizado para este estudo foi o do *Partial Least Squares* (PLS) (HAALAND, 1998).

A fim de definir a quantidade de variáveis latentes (NR), aplicou-se a validação cruzada (*leave-one-out*) do sistema e calculou-se desvio padrão de previsão (*Root Mean Square Error Cross Validation*, RMSECV), para cada modelo gerado. O cálculo do *i*-ésimo RMSECV foi realizado a partir da Equação 1.

$$\text{RMSECV}^i = \sqrt{\frac{1}{NR} \sum_{k=1}^{NR} (c_k^{(i)} - \hat{c}_k^{(i)})^2} \quad (1)$$

Em que, $c_k^{(i)}$ e $\hat{c}_k^{(i)}$ são a referência e o valor predito das concentrações usadas na validação cruzada. Assim, o número de variáveis latentes (NR) mais adequado para descrever o sistema em questão, foi aquele cujo valor de RMSECV do analito foi mínimo. A validade do modelo obtido foi verificada a partir do erro de validação externa (*Root Mean Square Error Prediction*, RMSEP). Os erros da validação externa foram calculados analogamente ao RMSECV, dado que $\hat{c}_k^{(i)}$ admite o valor predito pelo PLS (BRERETON, 2007).

3. Resultados e Discussão

Neste trabalho, consideraram-se 37 amostras reais de fermentações. Avaliaram-se conjuntos de calibração contendo 33 amostras reais (F), sendo que os quatro dados remanescentes foram destinados à validação externa. Já para as amostras sintéticas, analisaram-se 32 amostras, sendo 10 para o conjunto de soluções de apenas um componente (P) e 22 para as soluções de misturas (M).

Após obter os espectros no NIR, realizaram-se os pré-tratamentos, exemplificados pelos gráficos das Figuras 1 e 2. A priori, avaliou-se o conjunto de calibração formado apenas por amostras sintéticas – conjunto formado por amostras puras e misturas (PM). Para este conjunto de amostras, analisaram-se os erros da validação cruzada para diferentes combinações de pré-tratamentos. Nesta análise, cinco variáveis latentes foram consideradas em todas as modelagens. Os dados estão dispostos na Tabela 1.

O procedimento de alisamento espectral não levou a grandes erros de RMSECV para ambos componentes. Este resultado apresentou erros equivalentes àqueles obtidos a partir de espectros brutos. Já utilização das derivadas primeira e segunda dos espectros (alisados ou não) não melhorou o desempenho do modelo.

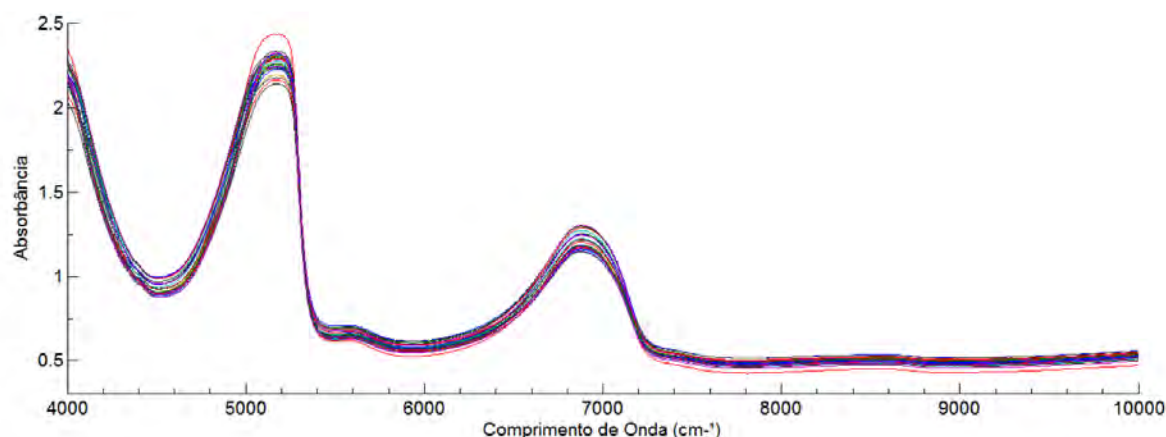


Figura 1. Espectros do conjunto de amostras sintéticas (PM) alisados pela média móvel (técnica utilizada: perda de pontos).

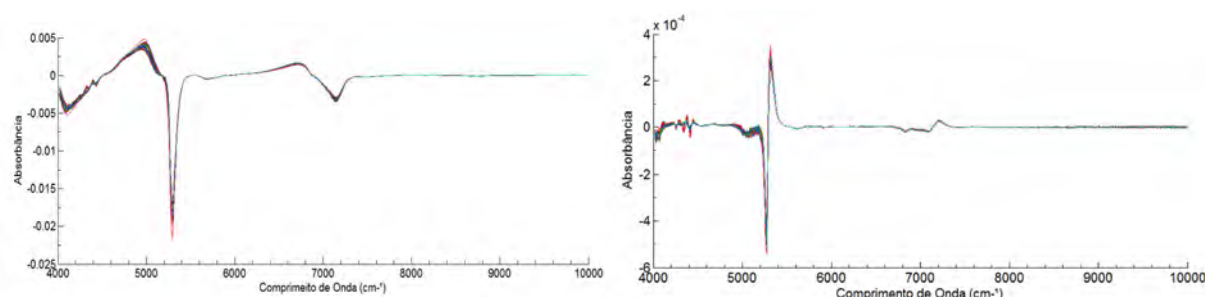


Figura 2. Espectros da primeira e segunda derivada dos Espectros mostrados na Figura 1.

A partir dos resultados, considerou-se apenas o alisamento pela média móvel com perda de dados como o pré-tratamento dos demais espectros.

Tabela 1. Resumo da análise dos pré-tratamentos estudados, em que X sinaliza o pré-tratamento que foi estudado para cada modelagem avaliada (Mi).

Pré-tratamentos		M ₁	M ₂	M ₃	M ₄	M ₅
Alisamento pela Média (perda de resolução)		X	-	-	-	X
Alisamento pela Média Móvel		-	X	-	-	-
Derivada Primeira		-	-	X	-	X
Derivada Segunda		-	-	-	X	-
RMSECV (g/L)	Glicose	5,0	5,0	10,0	13,0	9,5
	Etanol	1,0	1,2	1,1	1,3	1,5

Salienta-se que, após a análise inicial, amostras anômalas foram removidas e as variáveis latentes (NR) foram escolhidas cautelosamente a fim de evitar modelos com RMSEP's elevados ou sobreajustados (*over-fitting*). Avaliaram-se também os erros de previsão na modelagem baseada no conjunto de calibração formado pelos es-

pectros das amostras de fermentação real (F), soluções dos anlitos puros e em mistura (PM), bem como o conjunto formado por amostras puras, misturas e fermentação (PMF). A Tabela 2 contém estes resultados.

Tabela 2. Variáveis latentes (NR), erros de validação cruzada (RMSECV) e externa (RMSEP) dos modelos obtidos com espectros alisados para conjuntos de calibração formados por: PM, F e PMF.

Matriz Calibração	PM		F		PMF	
Analitos	Etanol	Glicose	Etanol	Glicose	Etanol	Glicose
Faixa de Validade do Modelo (g/L)	0-160,00	0-180,00	2,32-28,33	21,31-92,85	0-160,00	0-180,00
NR	6	6	6	5	8	8
RMSECV (g/L)	0,98	5,44	4,30	2,10	0,30	0,90
RMSEP (g/L)	4,51	8,44	1,80	1,80	0,80	1,20

Constatou-se que o conjunto de calibração composto apenas por amostras puras e misturas (PM) pode ser utilizado na previsão do produto e substrato deste no processo seja admissível erros de validação externa de, aproximadamente, $\pm 5,0$ g/L para o etanol e de $\pm 8,0$ g/L para a glicose.

A união dos espectros das amostras sintéticas e reais para formar um conjunto de calibração (PMF) forneceu os melhores resultados. Destaca-se que essa matriz calibração forneceu um modelo PLS-NIR cujos RMSEP's foram de, aproximadamente, $\pm 1,0$ g/L para ambos compostos.

Morita et al. (2011) realizou um estudo no qual utilizaram-se na matriz calibração 266 amostras provenientes da fermentação alcoólica realizada com leveduras geneticamente modificadas. Os erros de previsão da modelagem, deste estudo foram estatisticamente equivalentes aos obtidos no presente trabalho para os dados PMF, ou seja, os RMSEP's foram de, aproximadamente, $\pm 1,0$ g/L. Embora os erros sejam significativamente iguais, a matriz calibração proposta no atual estudo contém apenas 65 amostras, dentre as quais 32 amostras correspondem à sintéticas e os demais referem-se à fermentação real (PMF).

4. Conclusões

Neste trabalho, avaliaram-se diferentes matrizes calibração a fim de obter aquela cujo modelo PLS-NIR apresentasse o menor erro de previsão (RMSEP) dos componentes da fermentação alcoólica de segunda geração (substrato - glicose e produto - etanol). O conjunto de calibração PMF forneceu o modelo PLS-NR mais eficaz, embora as matrizes calibração PM e F também forneçam modelos de previsão satisfatórios. Portanto, foi possível mensurar etanol e glicose no caldo fermentativo advindo da produção de etanol de segunda geração com acurácia de, aproximadamente, $\pm 0,80$ e $\pm 1,20$ g/L (RMSEP_{PMF}), respectivamente.

Agradecimentos

À Universidade Federal de São Carlos, à Embrapa Instrumentação e ao financiamento do CNPq (PIBIQ/CNPq -Processo nº 122979/2013-3).

Referências

- BRERETON, R. G.. Applied Chemometrics for Scientists. Inglaterra, John Wiley & Sons Ltd, 2007.
- HAALAND, D. M., THOMAS, E. V. Partial least-squares methods for spectral analyses. 1. Relation to other quantitative calibration methods and the extraction of qualitative information. *Anal. Chem.*, v. 60, p. 1193-1202, 1988.
- HONGQIANG, L., HONGZHANG, C. Near-infrared spectroscopy with a fiber-optic probe for state variables determination in solid-state fermentation. *Process Biochem.*, v. 43, p. 511-516, 2008.
- MILANEZ, A. Y.; NYKO D.; GARCIA, J. L. F.; REIS, B. L. S. F. S.. O déficit de produção de etanol no Brasil entre 2012 e 2015: determinantes, consequências e sugestões políticas. BNDES Setorial, março de 2012.
- MORITA H., HASUNUMA T., VASSILEVA M., TSENKOVA R., KONDO A. Near Infrared Spectroscopy as High-Throughput Technology for Screening of Xylose-Fermenting Recombinant *Saccharomyces cerevisiae* Strains. *Anal Chem.*, v. 83, p. 4023-4029, 2011.
- PEREIRA, S. C.; RODRÍGUEZ-ZÚÑIGA; GOMES, B. L.; MARTELLI, F. H.; BARROS, G. O. F.; SILVA, W. T. L.; FARINAS, C.S.. Bioethanol Production from sugarcane bagasse pretreated by steam explosion: chemical and Morphological insights. Publicado em XIX Simpósio Nacional de Bioprocessos, 2013.



USO INTEGRAL DA BIOMASSA DE CANA-DE-AÇÚCAR PARA A PRODUÇÃO DE ETANOL DE SEGUNDA GERAÇÃO

S.C. Pereira¹, L. Maehara², C.M.M. Machado³, C.S. Farinas¹

(1) Embrapa Instrumentação, Rua XV de Novembro, 1452, 13560-970, São Carlos, SP, sandracerqueirapereira@gmail.com, cristiane.farinas@embrapa.br

(2) Departamento de Engenharia Química, DEQ/UFSCar, Rodovia Washington Luís, Km 235, 13565-905, São Carlos, SP, larissa.maehara@yahoo.com

(3) Embrapa Agroenergia, Parque Estação Biológica, s/n, 70770-901, Brasília, DF, cristina.machado@embrapa.br

Resumo: Cada tonelada de cana-de-açúcar processada gera aproximadamente 280 kg de resíduos lignocelulósicos. O uso integral da biomassa de cana-de-açúcar poderia melhorar significativamente a produtividade de etanol sem expandir as áreas cultivadas. Bagaço tem sido amplamente estudado para a produção de etanol ao contrário das outras partes da cana-de-açúcar (palha e ponteiros) bem como o uso combinado de todos os resíduos. O presente estudo avaliou o uso de toda esta biomassa (bagaço-palha-ponteiros, 1:1:1) em comparação aos resíduos separadamente. Os materiais foram pré-tratados com ácido sulfúrico 1,5% (*m/m*) e, em seguida, foram hidrolisados por enzimas comerciais (30 FPU/g_{celulose}). Por fim, os hidrolisados foram fermentados por uma cepa industrial de *Saccharomyces cerevisiae*. As ponteiros foram as mais susceptíveis à degradação enzimática alcançando a conversão de celulose de 65% enquanto o mais alto rendimento de etanol foi exibido pelos hidrolisados provenientes da palha (75%). O bagaço alcançou resultados mais baixos do que as outras partes. O desempenho da mistura dos resíduos nas etapas de hidrólise enzimática e fermentação alcoólica foram 55 e 25%, respectivamente, superiores ao apresentado pelo bagaço individualmente. Portanto, os resultados aqui encontrados podem contribuir para o desenvolvimento de processos de produção de bioetanol usando toda a biomassa de cana-de-açúcar.

Palavras-chave: bagaço de cana-de-açúcar, palhço de cana-de-açúcar, etanol de segunda geração.

FULL USE OF THE SUGARCANE BIOMASS FOR THE PRODUCTION OF SECOND GENERATION ETHANOL

Abstract: Each ton of processed sugarcane generates about 280 kg of residues. The full use of sugarcane biomass could greatly improve the ethanol productivity without expanding the cultivated areas. Bagasse has been widely studied for ethanol production unlike other sugarcane parts (straw and tops) as well as the combined use of all the residues. The present study evaluated the use of this whole biomass (bagasse-straw-tops, 1:1:1) in comparison to the residues separately. The materials were pretreated with 1.5% (w/v) sulfuric acid and then they were hydrolyzed by commercial enzymes (30 FPU/g_{cellulose}). Finally, the hydrolysates were fermented by industrial strain of *Saccharomyces cerevisiae*. Tops were the most susceptible to enzymatic degradation reaching the cellulose conversion of 65% while the highest ethanol yield was displayed by hydrolysates from straw (75%). Bagasse achieved lower results than the other parts. The performance of residues mixture in the steps of enzymatic hydrolysis and alcoholic fermentation were 55 and 25%, respectively, higher than those presented by the individually bagasse. Therefore, the present results may contribute to the development of bioethanol production processes using the whole sugarcane biomass.

Keywords: sugarcane bagasse, sugarcane trash, second generation ethanol.

1. Introdução

Na safra 2014/15, estima-se que mais de 659 milhões de toneladas de cana-de-açúcar serão processadas pelas usinas brasileiras (Conab, 2014). Ademais, para cada tonelada de cana-de-açúcar processada são gerados 140 kg de bagaço e 140 kg de palhço (ponteiros, folhas verdes e folhas secas) (Dias *et al.*, 2012). Na indústria da cana-de-açúcar, o bagaço é queimado nas caldeiras para atender à demanda de energia da planta e o palhço é queimado na pré-colheita para melhorar o método de colheita. Entretanto, esta realidade vem se modificando uma vez que os danos causados ao meio ambiente conduziram a regulamentações mais rigorosas a fim de reduzir gradualmente a queima do palhço para os próximos anos (Leal *et al.*, 2013).

O etanol de segunda geração (2G) produzido a partir de biomassa lignocelulósica tem sido considerado como o biocombustível com o mais alto potencial para substituir os combustíveis à base de petróleo (Macrelli *et*

al., 2012). Neste sentido, inúmeros estudos empregando o bagaço de cana-de-açúcar têm sido realizados. Por outro lado, existem poucos estudos sobre a avaliação do palhço e do uso combinado dos resíduos para o processo de produção de etanol 2G. O presente estudo avaliou a utilização dos resíduos (bagaço, palha e ponteiros) do processamento de uma variedade comercial de cana-de-açúcar (SP791011) em processo modelo de produção de etanol celulósico selecionado pela Embrapa. Adicionalmente, a viabilidade do uso de uma mistura dos resíduos (bagaço, palha e ponteiros) também foi investigada.

2. Materiais e Métodos

2.1. Materiais

Três resíduos (bagaço, palha e ponteiros) do processamento de uma variedade comercial (SP791011) de cana-de-açúcar (Usina Sumaúma, Marechal Deodoro/AL) foram empregados neste estudo. O extrato enzimático comercial Cellic[®]CTec2 (Novozymes A/S, Denmark) foi usado para a hidrólise enzimática. A cepa industrial de *Saccharomyces cerevisiae* CAT-1 (Usina Jalles Machado, Goianésia/GO) foi utilizada para a fermentação alcoólica.

2.2. Métodos

2.2.1. Preparação da matéria-prima

Os três resíduos (granulometria inferior a 2 mm) foram pré-tratados separadamente com uma solução de ácido sulfúrico 1,5% (*m/m*) a 121 °C por 30 minutos empregando uma carga de sólidos de 10%. Para a avaliação do uso combinado dos resíduos, preparou-se uma mistura bagaço-palha-ponteiros (1:1:1) em base seca e procedeu-se igualmente o pré-tratamento. A biomassa *in natura* e pré-tratada foi caracterizada segundo procedimento descrito por (Gouveia *et al.*, 2009).

2.2.2. Hidrólise enzimática

Os materiais pré-tratados separadamente foram hidrolisados enzimaticamente em tampão citrato pH 5,0 empregando uma relação sólido/líquido de 1/10 e uma carga enzimática de 30 FPU/g de celulose residual. Os ensaios foram realizados a 50 °C e agitação de 200 rpm por 24 horas com a produção de glicose monitorada por um kit enzimático (Doles, Goiânia/GO). A sacarificação enzimática da mistura (bagaço-palha-ponteiros, 1:1:1) foi realizada sob as mesmas condições.

2.2.3. Fermentação alcoólica

Os hidrolisados obtidos após a etapa de hidrólise enzimática dos resíduos pré-tratados separadamente e em mistura (bagaço-palha-ponteiros, 1:1:1) foram centrifugados, filtrados e as frações líquidas foram suplementadas com glicose até a concentração de 100 g/L. Em seguida, os meios foram inoculados com 25 g/L de levedura. Os experimentos foram realizados a 31 °C e agitação de 100 rpm por 8 horas. A produção de etanol foi monitorada por cromatografia líquida de alta eficiência (do inglês, HPLC), conforme metodologia descrita por (Gouveia *et al.*, 2009).

3. Resultados e Discussão

A Tabela 1 apresenta os teores de hemicelulose, lignina e celulose para os três resíduos *in natura* e pré-tratados com ácido diluído bem como para a mistura bagaço-palha-ponteiros (1:1:1). A avaliação da composição química é vital porque a conversão da biomassa em etanol é dependente de características físico-químicas e morfológicas inerentes aos materiais lignocelulósicos. Observa-se que os menores teores de lignina foram apresentados pelas ponteiros. O pré-tratamento ácido diluído foi eficaz na solubilização da fração hemicelulósica dos materiais, resultando em aumento nos teores de celulose e lignina em comparação à biomassa *in natura*. Estudos recentes mostram este efeito do pré-tratamento ácido diluído (Benjamin *et al.*, 2014; Cortez *et al.*, 2014).

Tabela 1. Composição química dos três resíduos *in natura* e pré-tratados separadamente bem como da mistura bagaço-palha-ponteiros (1:1:1).

Material	In natura (% <i>m/m</i> , base seca)			Pré-tratado (% <i>m/m</i> , base seca)		
	Hemicelulose	Lignina	Celulose	Hemicelulose	Lignina	Celulose
Palha	35,07	11,13	41,09	6,37	31,82	48,06
Ponteiros	35,92	8,00	34,68	7,54	29,62	51,34
Bagaço	28,45	13,81	36,60	7,69	30,37	49,37
Mistura	35,50	9,57	37,89	7,20	30,60	49,59

[#] dados são médias de três repetições

A Figura 1A mostra os perfis temporais de produção de glicose durante a etapa de hidrólise enzimática dos três resíduos separadamente e da mistura bagaço-palha-ponteiras (1:1:1). Em adição, a Figura 1B apresenta a análise estatística (Teste de Tukey, $p < 0,05$) dos dados de conversão de celulose após 24 horas de sacarificação. De acordo com a Figura 1, é possível estabelecer uma ordem de susceptibilidade à degradação como se segue: ponteiras > palha > bagaço, sendo que a mistura apresentou um padrão intermediário de sacarificação entre os resíduos da cana-de-açúcar hidrolisados separadamente. A mistura exibiu uma conversão de celulose 55% maior em relação ao bagaço individualmente.

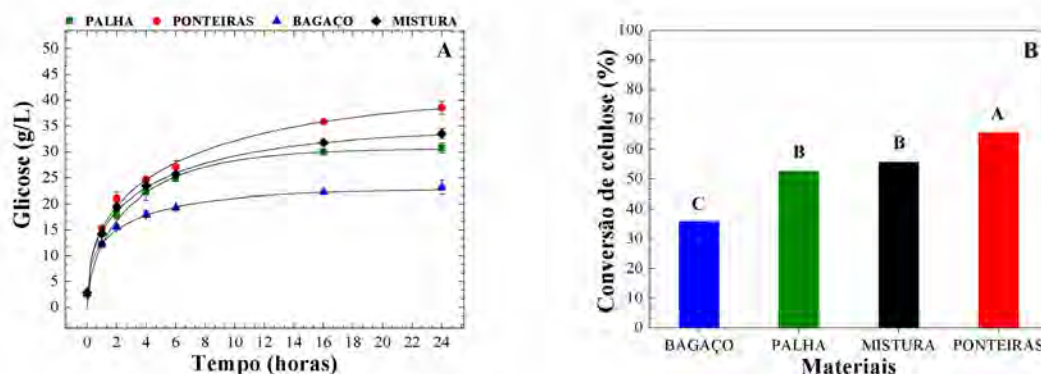


Figura 1. Perfis temporais de produção de glicose durante a hidrólise enzimática dos resíduos e da mistura (A) e análise estatística da conversão enzimática de celulose após 24 horas (B). As médias com letras diferentes são estatisticamente diferentes.

A Figura 2A apresenta os perfis temporais de produção de etanol durante a etapa de fermentação alcoólica dos hidrolisados provenientes da hidrólise enzimática dos três resíduos separadamente e da mistura bagaço-palha-ponteiras (1:1:1). Adicionalmente, a Figura 2B mostra a análise estatística (Teste de Tukey, $p < 0,05$) dos dados de rendimento de etanol após 8 horas. É possível definir uma ordem de fermentabilidade como se segue: palha > ponteiras > bagaço, sendo que a mistura exibiu um padrão intermediário de fermentação (Figura 2). O rendimento de etanol apresentado pelo hidrolisado da mistura foi 25% maior em relação ao do bagaço. Além disso, a observação dos perfis de produção de etanol (Figura 2A) mostra claramente que a presença de inibidores pode estar interferindo diferencialmente no metabolismo da levedura.

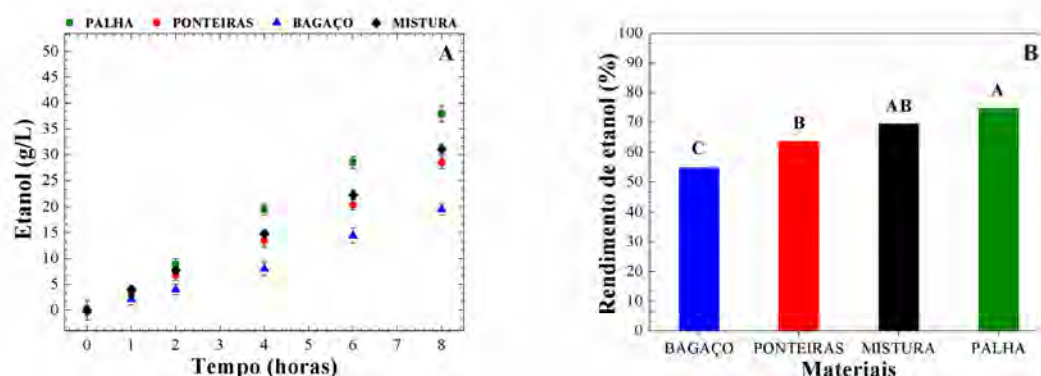


Figura 2. Perfis temporais de produção de etanol durante a fermentação alcoólica dos hidrolisados (A) e análise estatística do rendimento de etanol após 8 horas (B). As médias com letras diferentes são estatisticamente diferentes.

Entre os poucos estudos reportados na literatura a respeito do uso combinado dos resíduos do processamento da cana-de-açúcar, (Moutta *et al.*, 2014) restringiu-se apenas à etapa de hidrólise enzimática dos materiais pré-tratados com ácido diluído. No referido trabalho, os autores não avaliaram as respostas individuais da palha (folhas secas) e ponteiras (parte acima do último nó do caule com as folhas verdes). Contudo, os resultados aqui encontrados para a maior susceptibilidade à degradação enzimática do palhiço em relação ao bagaço são corroborados bem como o padrão intermediário apresentado pela mistura sem qualquer efeito deletério notável.

4. Conclusões

Os resultados mostram que a susceptibilidade diminuída à degradação enzimática do bagaço bem como a fermentabilidade inferior dos hidrolisados derivados do bagaço podem ser equilibradas com o uso combinado

de palha e ponteiros. Portanto, a potencial aplicação do bagaço, que já vem sendo amplamente estudado para a produção de etanol 2G, pode ser aperfeiçoada com o uso combinado do palhiço de cana-de-açúcar.

Agradecimentos

Os autores gostariam de agradecer às agências de financiamento de pesquisa brasileiras (CAPES, CNPq e FAPESP) e à Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (Embrapa).

Referências

- BENJAMIN, Y.; CHENG, H.; GOERGENSE, J. F. Optimization of Dilute Sulfuric Acid Pretreatment to Maximize Combined Sugar Yield from Sugarcane Bagasse for Ethanol Production. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, v. 172, n. 2, p. 610-630, Jan 2014. ISSN 0273-2289; 1559-0291. Available at: <<Go to ISI>://WOS:000332491700005>.
- CONAB. <http://www.conab.gov.br/>. 2014.
- CORTEZ, D. V. et al. Evaluation of cellulosic and hemicellulosic hydrolysate fermentability from sugarcane bagasse hybrids with different compositions. *Biomass Conversion and Biorefinery*, p. 1-6, 2014/03/11 2014. ISSN 2190-6815. Available at: <<http://dx.doi.org/10.1007/s13399-014-0119-5>>.
- DIAS, M. O. S. et al. Integrated versus stand-alone second generation ethanol production from sugarcane bagasse and trash. *Bioresource Technology*, v. 103, n. 1, p. 152-161, Jan 2012. ISSN 0960-8524. Available at: <<Go to ISI>://WOS:000298273600022>.
- GOUVEIA, E. R. et al. VALIDATION OF METHODOLOGY FOR THE CHEMICAL CHARACTERIZATION OF SUGAR CANE BAGASSE. *Quimica Nova*, v. 32, n. 6, p. 1500-1503, 2009 2009. ISSN 0100-4042. Available at: <<Go to ISI>://WOS:000270128800026>.
- LEAL, M. R. L. V. et al. Sugarcane straw availability, quality, recovery and energy use: A literature review. *Biomass & Bioenergy*, v. 53, p. 11-19, Jun 2013. ISSN 0961-9534. Available at: <<Go to ISI>://WOS:000320905500003>.
- MACRELLI, S.; MOGENSEN, J.; ZACCHI, G. Techno-economic evaluation of 2nd generation bioethanol production from sugar cane bagasse and leaves integrated with the sugar-based ethanol process. *Biotechnology for Biofuels*, v. 5, Apr 13 2012. ISSN 1754-6834. Available at: <<Go to ISI>://WOS:000303978400001>.
- MOUTTA, R. D. O.; FERREIRA-LEITAO, V. S.; DA SILVA BON, E. P. Enzymatic hydrolysis of sugarcane bagasse and straw mixtures pretreated with diluted acid. *Biocatalysis and Biotransformation*, v. 32, n. 1, p. 93-100, Jan-Feb 2014. ISSN 1024-2422; 1029-2446. Available at: <<Go to ISI>://WOS:000333520100012>.



CARACTERIZAÇÃO DA MATÉRIA ORGÂNICA DE SOLOS DA REGIÃO AMAZÔNICA EMPREGANDO A ESPECTROSCOPIA DE FLUORESCÊNCIA INDUZIDA POR LASER E A ESPECTROSCOPIA DE EMISSÃO ÓPTICA COM PLASMA INDUZIDO POR LASER

A.M. Tadini^{1,2}, G. Nicolodelli², B.S. Marangoni³, S. Mounier⁴, Y. Lucas⁴, C.R. Montes⁵, P.R. Villas Boas², L. Martin-Neto², D.M.B.P. Milori²

(1) Instituto de Química de São Carlos, IQSC/USP, São Carlos, SP, amandatadini@hotmail.com

(2) Embrapa Instrumentação, Rua XV de Novembro, 1452, 13560-970, São Carlos, gunicolodelli@hotmail.com, paulino.villas-boas@embrapa.br, ladislau.martin@embrapa.br, debora.milori@embrapa.br

(3) Departamento de Física, Universidade Federal de São Carlos, UFSCar, marangoni@ufscar.br

(4) Université du Sud Toulon-Var, La Garde, França, mounier@univ-tln.fr; lucas@univ-tln.fr

(5) Centro de Energia Nuclear na Agricultura, NUPEGEL/CENA/USP, Piracicaba, SP, crmlauar@usp.br

Resumo: A matéria orgânica do solo (MOS) tem um papel importante na sustentabilidade ambiental. Atua principalmente no ciclo do carbono no solo que vem atraindo considerável interesse devido ao aspecto do uso dos solos na liberação de dióxido de carbono (CO₂) para a atmosfera por meio de atividade humana, por exemplo, expansão agrícola em áreas sob vegetação natural. A determinação das propriedades ópticas da matéria orgânica é uma importante ferramenta para a compreensão estrutural das frações húmicas. Frente a estas contestações esse trabalho teve com objetivo principal caracterizar a matéria orgânica de solos da região amazônica empregando a Espectroscopia de Fluorescência Induzida por Laser (LIFS) e Espectroscopia Emissão Óptica com Plasma Induzido por Laser (LIBS). Assim os resultados obtidos, mostraram que o emprego da técnica LIBS para a determinação da % C foi eficiente quando comparado a técnica convencional de análise elementar. Enquanto que o LIFS mostrou por meio do índice de humificação (H_{LIFS}) que o material orgânico acumulado na transição entre horizontes arenosos e argilosos dos solos analisados possuem em suas estruturas compostos mais humificados.

Palavras-chave: solo, matéria orgânica, humificação, carbono.

CHARACTERIZATION OF SOIL ORGANIC MATTER FROM AMAZON REGION USING A SPECTROSCOPY LASER INDUCED FLUORESCENCE AND LASER-INDUCED BREAKDOWN SPECTROSCOPY

Abstract: The soil organic matter (SOM) plays an important role in environmental sustainability. Acts mainly in the carbon cycle in soil that has attracted considerable interest due to the aspect of land use in the release of carbon dioxide (CO₂) into the atmosphere through human activity, for example, agricultural expansion in areas under natural vegetation. The determination of the optical properties of the organic matter is an important tool for the understanding of its structure. In this context, this study aimed to characterize the SOM of the Amazon region employing Spectroscopy Laser Induced Fluorescence (LIFS) and Laser-induced Breakdown Spectroscopy (LIBS). The results showed that the use of the LIBS technique for the determination of the carbon was effective when compared to conventional elemental analysis technique. Whereas, results of the LIFS showed that humification index (H_{LIFS}) was higher for Transition horizons, allowing inferring that the carbon present in these regions have more complex structures, thus resulting in a higher aromaticity and humification in these samples.

Keywords: soil, organic matter, humification, carbon.

1. Introdução

A Floresta Amazônica fornece importantes serviços ambientais para a humanidade, tais como: alta biodiversidade, regulação do clima, atua no sequestro de carbono e na regulação dos recursos hídricos e nos ciclos de nutrientes (Coe et al., 2013). Mudanças induzidas pelo uso e ocupação do solo, afeta diretamente a integridade física dos solos da região da Amazônia, em que o desmatamento influencia significativamente o clima regional, provocando mudanças importantes no balanço hídrico, na evapotranspiração de plantas, levando a perdas no balanço de carbono e precipitação atmosférica para a região afetada (Coe et al. 2013; Neill et al. 2013). Fatores estes, que ocasionaram mudanças físicas e químicas na estrutura e composição da vegetação, principalmente do solo. No solo a matéria orgânica é um importante constituinte, sendo que a sua principal via de formação ocorre por meio da decomposição e transformação de biomoléculas alóctone e autóctone de resíduos vegetais e animais presentes no ambiente (Rocha et al. 2004; Rodríguez; Núñez, 2011).

Desta maneira, a determinação das propriedades ópticas da matéria orgânica é uma importante ferramenta para a compreensão estrutural das frações húmicas. A técnica de espectroscopia de fluorescência induzida por laser aplicada aos solos é uma técnica recente e demonstrou ser eficaz na análise da MOS proporcionando resultados rápidos, limpos, e em condições naturais (Milori et al. 2011). Ao empregar o LIFS é possível determinar o teor de húmus, que está relacionada com a concentração de estruturas rígidas de carbono de grupos quinona e anéis aromáticos presentes na amostra. Outra técnica importante para análises ambientais é a espectroscopia de emissão óptica com plasma induzido por laser. É uma técnica espectro analítica que analisa a emissão espectral de plasma por meio de análise quimiométrica dos dados a fim de compreender a física e a química do processo de ablação do plasma, com o intuito de identificar e quantificar os átomos e íons presentes na amostra. Trata-se de uma técnica em que a maioria das amostras não precisa de um pré-tratamento antes da análise, ou seja, no LIBS requer pouca ou nenhuma preparação da amostra, fornecendo resultados em tempo-real e sendo necessária pequena quantidade da amostra para ser analisada (Harmon et al. 2013). Frente a esse contexto, o objetivo desse trabalho foi analisar as características da matéria orgânica de solos amazônicos empregando a Espectroscopia de Fluorescência Induzida por Laser e a Espectroscopia de Emissão Óptica com Plasma Induzido por Laser.

2. Materiais e Métodos

2.1. Área de Estudo

O solo em estudo está localizado na região de Barcelos, próximo ao rio Demeni, Amazonas, com a predominância de solos denominados Espodossolos. A matéria orgânica produzida nas camadas superficiais desse tipo de solo é transferida em profundidade, através dos horizontes arenosos, ocorrendo um acúmulo nos perfis de Transição (horizontes Bh espódicos) os quais podem variar de 1 a 3 metros. A distribuição vegetal da área de estudo, consiste de dois biomas, uma Floresta Ombrófila Densa e um Campo aberto.

2.1.1. Amostragem e preparação das amostras de solos

As amostras foram coletadas dos horizontes de solos do tipo espodossolos na região de Barcelos, Amazonas. Os procedimentos de amostragem, preservação e preparação das amostras seguiram métodos oficiais. As amostras de solos foram homogeneizadas e passadas em uma peneira de 106 mm (150 mesh) antes da realização das análises. Foram preparadas em pastilhas de 1 cm de diâmetro e 2 mm de espessura contendo 0,5 g de amostra de solo seco para as análises no LIFS e no LIBS.

2.2. Caracterização dos Solos

2.2.1. Análise elementar

A determinação de carbono do solo foram realizadas em duplicata, utilizando-se 10 mg de amostras de solo inteiro. O equipamento empregado foi um analisador elementar da marca Perkin Elmer modelo 2400, pertencente à Embrapa Instrumentação.

2.2.2. Espectroscopia de Fluorescência Induzida a Laser

A caracterização por Fluorescência induzida a laser foi realizada empregando um Sistema desenvolvido pela EMBRAPA (2003) com excitação de fluorescência por um laser de argônio em 405 nm com 20 mW potência, resolução de 10 nm e com faixa de aquisição de 420 a 800 nm.

2.2.3. Espectroscopia de Emissão Óptica com Plasma Induzido por Laser

Para análise da Espectroscopia de emissão óptica com plasma induzido por laser, foi empregado um sistema comercial de bancada da Ocean Optics, modelo LIBS2500plus, contendo uma fonte a laser de Nd:YAG (emissão em 1064 nm) e um conjunto de sete espectrômetro, que por meio de fibras ópticas captam o espectro de 188 a 966 nm, com uma resolução óptica de 0,1 nm. Para aquisição de cada espectro, foram dados 30 tiros em cada face das pastilhas contendo as amostras de solo.

3. Resultados e Discussão

3.1. Estudos da Fluorescência Induzida a Laser (LIFS)

A Espectroscopia de LIFS foi aplicado as amostras de solos da região de Barcelos para avaliar o índice de humificação da MOS, por meio da determinação do índice de humificação (H_{LIFS}), que é obtido através do cálculo

da razão entre o valor da área sob o espectro de emissão de fluorescência com a excitação em 405 nm (ACF) e o valor de carbono (C) presente na amostra de solo, conforme a metodologia proposta por Milori et al. (2006). O índice de humificação (H_{FIL}) obtido por meio da técnica de Fluorescência Induzida a Laser para as amostras de solos inteiros estão representados na Figura 1.

Na Figura 1(a) pode-se verificar que o índice de humificação aumenta com o decorrer da profundidade, principalmente nos perfis de transição, o mesmo comportamento pode ser observado na Figura 1(b). Esse aumento observado do índice de humificação com a profundidade pode ser atribuído a dois fatores: primeiro, a contribuição de matéria orgânica fresca à superfície do solo, causando um efeito de diluição da matéria orgânica mais resistente, ou segundo, estar relacionados com a percolação natural das substâncias húmicas solúveis, fazendo com que há acumulação de material mais humificado no decorrer da profundidade, e acumulando nos perfis de transição, conforme verificado na Figura 1.

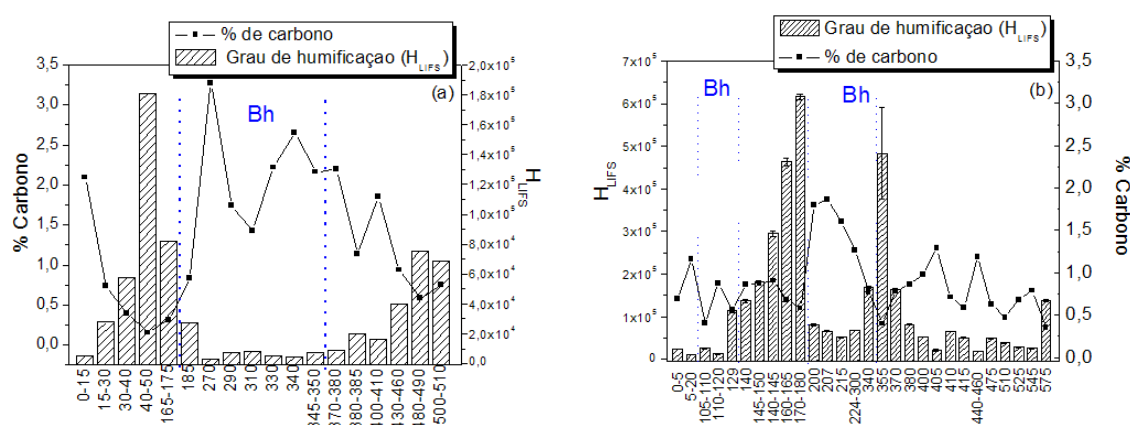


Figura 1. Valores de H_{FIL} e %C obtido para as amostras de diferentes perfis de: (a) Floresta e (b) Campo.

3.2. Estudo da Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Induzido por Laser (LIBS)

A Figura 2 (a) apresenta o espectro do pico do carbono em 193 nm obtido para a amostra de Floresta (perfil de 0 a 15 cm). A Figura 2 (b) ilustra o espectro do pico do carbono para a amostra de Campo (perfil de 0 a 15 cm). Vale ressaltar, que foi escolhido esse pico do carbono para a análise, uma vez que não foi possível verificar a interferência dos picos de emissão iônica do Al II (193,04 nm) e atômica Al I (193,58 nm). No entanto, caso as amostras apresentasse a interferência desses picos do alumínio, a Embrapa desenvolveu um método de análise capaz de eliminar esse tipo de interferência (Nicolodelli et al. 2014).

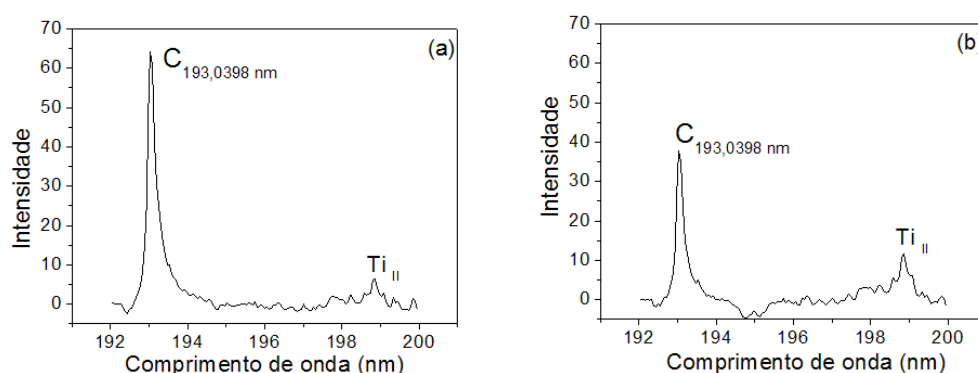


Figura 2. Espectro apresentando o pico do carbono em 193 nm para as amostras: (a) Floresta (0 a 15 cm) e (b) Campo (0 a 15 cm).

Ao realizar o tratamento estatístico nas amostras pode-se observar que houve uma boa correlação ($R = 0,93$ e $R = 0,83$ para Floresta e Campo, respectivamente) com os resultados obtidos pelo LIBS com os dados obtidos pela Análise elementar, conforme apresentado na Figura 3.

Os resultados para essa técnica são preliminares, no entanto, a princípio a Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Induzido por Laser está se mostrando ser uma técnica semi-quantitativa capaz de avaliar a quantidade de carbono presente nas amostras de solos. Principalmente para esse tipo de solo, em que não foi possível verificar a interferência do íon alumínio no pico do Carbono 193,03 nm demonstrando assim, ser uma importante técnica para aplicações ambientais, visto que trata-se de uma técnica rápida e que não há necessidade de um preparo das amostras para a sua determinação.

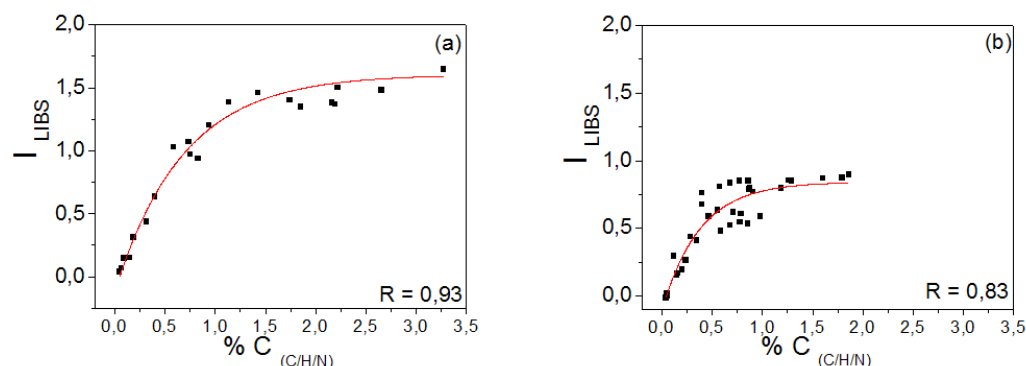


Figura 3. Gráfico de correlação entre a %Carbono com a Intensidade obtida pelo LIBS para o pico 193 nm para as amostras: (a) Floresta e (b) Campo.

4. Conclusões

Conclui que os maiores índice de humificação (H_{LIBS}) foram observados nos horizontes de Transição, permitindo inferir que o carbono presente nessas regiões possuem estruturas mais complexas, resultando assim uma maior aromaticidade e humificação nessas amostras. Com relação aos dados apresentados da Espectrometria de emissão ótica com plasma induzido, são resultados preliminares, os quais mostraram serem importantes, visto que a priori as amostras não tem a interferência do íon alumínio na região de 193,03 nm, demonstrando assim a viabilidade do uso dessa técnica para se propor um modelo capaz de avaliar o carbono nessas amostras.

Agradecimentos

Agradecemos ao CNPq (projetos nº 403405/2013 e 479994/2013-7), à Fapesp (CEPOF - projeto nº 2013/07276-1; projeto nº 2011/03250-2 e processo nº 2013/13013-3) e à Embrapa (projetos 03.11.09.013.00.00 e 04.11.10.004.00.06.02) pelo apoio financeiro.

Referências

- COE, M. T.; MARTHEWS, T. R.; COSTA, M. H.; GALBRAITH, D. R.; GREENGLASS, N. R.; IMBUZEIRO, H. M. A.; LEVINE, N. M.; MALHI, Y.; MOORCROFT, P. R.; MUZA, M. N.; POWELL, T. L.; SALESKA, S. R.; SOLORZANO, L. A.; WANG, J. Deforestation and climate feedbacks threaten the ecological integrity of south-southeastern Amazonia Philosophical Transactions The Royal Society, 368, 01-55, 2013.
- HARMON, R. S.; RUSSO, R. E.; HARK, R. R. Application of laser-induced breakdown spectroscopy for geochemical and environmental analysis: A comprehensive review. Spectrochimica Acta Part B 87, 11-26, 2013.
- MILORI, D. M. B. P.; GALETI, H. V. A.; MARTIN-NETO, L.; DIECKOW, J.; GONZÁLEZ-PÉREZ, M.; BAYER, C.; SALTON, J. "Organic matter study of whole soil samples using laser-induced fluorescence spectroscopy". Soil Science Society of America Journal, 70, 57-63, 2006.
- MILORI, D. M. B. P.; SEGNINI, A.; SILVA, W. T. L.; POSADAS, A.; MARES, V.; QUIROZ, R.; MARTIN-NETO, L. Emerging techniques for soil carbon measurements. Research Program on Climate Change, Agriculture and Food Security, nº 2, 2011.
- NEILL, C.; COE, M. T.; RISKIN, S. H.; KRUSCHE, A. V.; ELSENBEER, H.; MACEDO, M. N.; MCHORNEY, R.; LEFEBVRE, P.; DAVIDSON, E. A.; SCHEFFLER, R.; FIGUEIRA, A. M. S.; PORDER, S.; DEEGAN, L. A. Watershed responses to Amazon soya bean cropland expansion and intensification. Philosophical Transactions The Royal Society, 368, 04-25, 2013.
- ROCHA, J. C.; ROSA, A. H.; CARDOSO, A. A.; Introdução a Química Ambiental. Porto Alegre: Ed. Bookman, 2004.
- RODRÍGUEZ, F. J.; NÚÑEZ, L. A. Characterization of aquatic humic substances. Water and Environment Journal, 25, 25163-170, 2011.
- NICOLODELLI, G.; MARANGONI, B. S.; CABRAL, J. S.; VILLAS-BOAS, P. R.; SENESI, G. S.; SANTOS, C. H.; ROMANO, R. A.; SEGNINI, A.; LUCAS, Y.; MONTES, C. R.; MILORI, D. M. B. P.; Quantification of total carbon in soil using laser-induced breakdown spectroscopy: a method to correct interference lines. Applied Optics, 53, 2170-2176, 2014.



IDENTIFICAÇÃO DE ELEMENTOS ESPECÍFICOS DAS FOLHAS DO ALGODOEIRO EM IMAGENS COM FUNDOS COMPLEXOS

J.G.A. Barbedo¹

(1) Embrapa Informática Agropecuária, Avenida André Tosello, 209, Campinas, SP, 13083-886,
jayme.barbedo@embrapa.br

Resumo: O uso de técnicas de processamento digital de imagens e visão computacional na análise foliar frequentemente depende de uma separação prévia das folhas das plantas do restante da cena. Essa segmentação pode ser um problema de difícil solução se as condições não são estritamente controladas, sendo particularmente desafiadores os casos em que várias folhas, muitas vezes sobrepostas, estão presentes na cena. Nesses casos, qualquer informação capaz de ajudar na localização das folhas é de grande utilidade. Nesse contexto, este artigo apresenta um método para identificar o nó principal e a nervura principal de folhas do algodoeiro, o que fornece informações valiosas sobre a posição e orientação dessas folhas. A única restrição à qual o método está sujeito é que a folha de interesse esteja localizada numa posição central na imagem.

Palavras-chave: nervuras, folhas do algodoeiro, imagens digitais, segmentação.

IDENTIFICATION OF SPECIFIC ELEMENTS OF COTTON LEAVES IN IMAGES WITH COMPLEX BACKGROUNDS

Abstract: The use of digital image processing techniques and computer vision in leaf analysis often relies on a previous separation of the plant leaves from the rest of the scene. Such a segmentation can be a difficult problem if the conditions are not strictly controlled, with the cases in which several possibly overlaid leaves are present being particularly challenging. In those cases, any information capable of aiding the process of leaf localization is very useful. In this context, this paper presents a method for identification of the main node and main vein of cotton leaves, providing valuable information about position and orientation of the leaves. The only restriction to which the method is subject is that the leaf of interest be located in a central position in the image.

Keywords: venations, cotton leaves, digital images, segmentation.

1. Introduction

Digital image processing (DIP) has been increasingly applied to problems found in agriculture, and most tools of this kind focus on the leaves, which are usually the most prominent part of the plants. Among the main applications that use DIP for leaf analysis, one can cite disease detection and diagnosis, nutrient deficiency detection, venation detection, among others.

In those applications, usually the first step is to isolate the leaf from the rest of the scene. If the leaf image is captured under controlled conditions, which normally means removing the leaf from the host plant, this task is relatively simple (HENRIES, 2011; VALLIAMMAL e GEETHALAKSHIMI, 2012).

Some proposals try to solve the leaf segmentation problem using images captured in the field, that is, with little or no control over environmental factors. This is a difficult problem, especially if there are other similar leaves in the scene, which is often the case. Because of that, those methods require that certain conditions be met in order to work properly (MANH et al., 2001; CAMARGO NETO et al., 2006; WANG et al, 2008). A comparative analysis of 14 segmentation techniques applied to leaves contained in images with complicated backgrounds is presented by GRAND-BROCHIER et al. (2013).

Even if the conditions required by those methods are met, the results are still far from ideal. This proposal aims to overcome some of those limitations by identifying the position of the main node (where leaf and petiole meet) and of the main leaf vein. Such information may serve as a starting point for other techniques, which would thus have data beyond that obtained directly from the image to perform the segmentation.

The method for node and vein identification proposed here is entirely based on color information, morphological operations and heuristic rules, thus being easy to implement and relatively light in computational terms. The only condition for the method to work properly is that the targeted leaf must occupy a central position in the image. The tests were performed using cotton leaves, but the extension of the technique to other cultures is possible.

2. Materials and Methods

The images used to train and test the algorithm were captured in the field using two different cameras: the first a consumer-level compact digital camera (Panasonic DMC-LZ10, 10 MPixels), and the second a cell phone camera (Sony Xperia ZQ, 12 MPixels). Four images (two from each camera) were used in the training, and 50 (25 from each camera) in the tests. The captured images have different characteristics in terms of illumination, leaf color, lesions and disease symptoms. All images have a main leaf, with the background containing other leaves and soil.

In its first step, the algorithm performs two color transformations, one from the RGB to $L^*a^*b^*$, and the other from RGB to CMYK. Only a few channels of these new color channels are used: channel a from the $L^*a^*b^*$ space, and channels C and M from the CMYK color space, which are successful in visually highlighting both petioles and veins. Fig. 1 shows an example of a cotton leaf image used in this work, as well as the images in grayscale of each color channel considered.

In the sequence, channel a is thresholded, in such a way all pixels with values above 240 are made white, and all the others are made black. This procedure usually isolates all central nodes, but also some background areas with similar characteristics.

In order to eliminate some spurious objects created by the thresholding, some rules are applied. The object will be discarded if: it has more than $NP/14000$ pixels, where NP is the total number of pixels in the image; it has less than $NP/140000$; its centroid is less than $NP/280000$ pixels from the image borders; its eccentricity is larger than 0.95. Eccentricity is calculated in two steps: first, the object is approximated by an ellipsis, and then the ratio of the distance between the foci of the ellipsis and the length of the main axis is calculated, revealing the eccentricity.

Since spurious objects may still remain, an additional rule is applied: a band of 30 pixels around each object is defined, and if the mean value of those pixels in channel M is larger than 60, the object is discarded, an action that eliminates most remaining spurious objects.

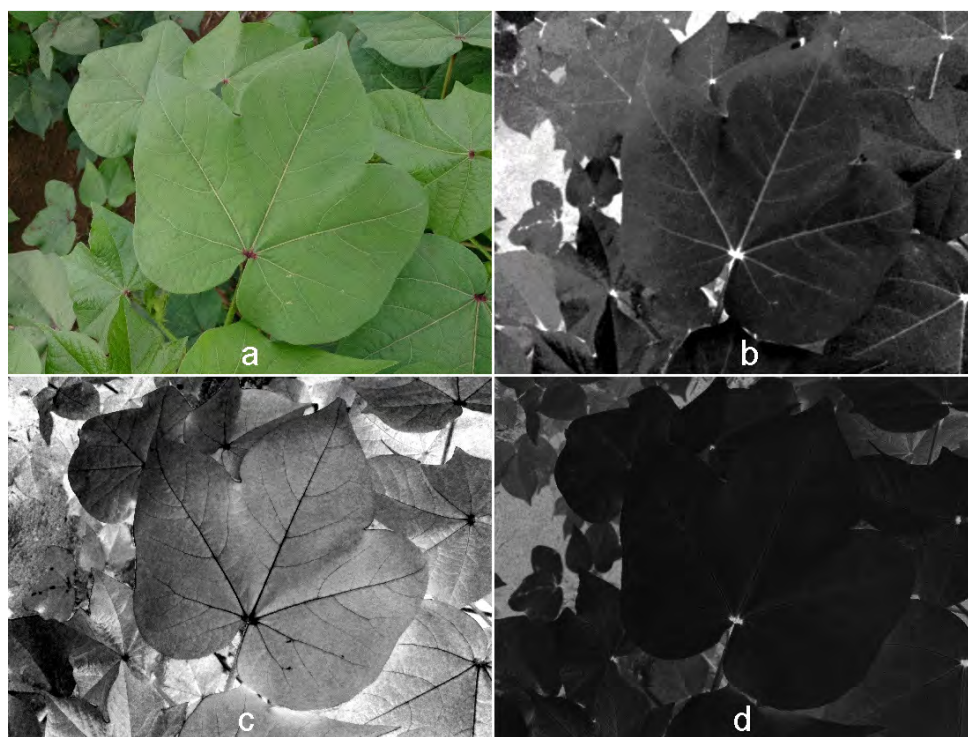


Figure 1. a) Example of cotton leaf image. b) Grayscale representation of the a channel. c) Grayscale representation of the C channel. d) Grayscale representation of the M channel.

The next step determines all potential nodes. Although at the end only the node and veins of the main leaf are to be isolated, at this point all detected objects are considered.

The next procedure is based on the fact that the veins are relatively straight, thus being possible to approximate them by line segments, at least for a limited extension. Thus, having as center the centroid of each object, a line of $NP/280000$ pixels, aligned with the abscissa of the image, was traced. Then, the mean and variance of the pixels located on this line were calculated, using channel C . The line was then successively rotated anticlockwise by an angle of 0.127° , being the mean and variance calculated at each step. When the line reaches the initial position, a series of mean and variance values has been generated. It was observed that the mean value normally drops in the vein positions, however they may also drop in other dark regions. On the other hand, the variance also tends to drop in the vein positions, but the same does not happen for other regions. Having those observations in mind, the following rules were applied:

- All local minima of the series of mean values are located. For each of those minima, the two largest local maxima are located, one considering 150 points (in the mean series) to the left, and other considering 150 points to the right. If the value of the local minimum is at least 20 units lesser than both local maxima, it is considered that position has a potential to be a vein.

- The value of the variance in the position of the potential vein is taken, as well as the values of two local maxima associated, in a procedure identical to that described in the previous item. If the value of the variance in the potential position is at least 700 units lesser than both local maxima, the position is considered as being indeed of a vein, otherwise it is discarded.

The procedure of potential vein identification is performed for all objects remaining after the node selection. However, the objective here is to identify the node and central vein of the main leaf of the scene. Thus, the following rules are applied:

- The node with the largest number of veins associated (N) is identified. Nodes that have less than $N-1$ veins associated are immediately discarded.

- For the remaining nodes, the mean value of the pixels located in the lines that characterize all veins associated to each node is calculated using the C channel. The node that has the lowest mean value is chosen as the main node.

Once the main node is determined, the only task remaining is to identify, among all veins associated to that node, which one defines the center axis of the leaf (thus defining its orientation). Only the two veins with lower mean pixel values are assumed to be a potential candidate. Next, the angle of the line connecting the centroid of the node to the center of the image is calculated with respect to the abscissa axis. The following rules are applied:

- If the mean values for the two potential veins have a difference lesser than 10 between them, the one that has the smallest angle with respect to the line that connects the node centroid to the center of the image is taken as the main vein.

- If such a difference is larger than 10, the angle between them is larger than 135° , and the angle between the vein with larger mean and the line connecting the centroid to the center of the image is lesser than 90° , the vein with lower mean value is actually considered as being part of the petiole, and the second vein is taken as the main one. If at least one of those conditions is not met, the vein with lower mean is taken as the main one. The algorithm ends at this point, since both the main node and the central vein have been determined.

3. Results and Discussion

Two factors were analyzed in the tests: a) accuracy in the identification of the main node, which reveals if the algorithm identified the correct leaf, and b) accuracy in the identification of the vein, which indicates if the leaf orientation was correctly determined. Table 1 shows the general results obtained by the method with respect to the node identification.

Table 1. General results in the identification of the main node.

	Actual node	Node another leaf	Lesion	Soil
Occurrence	96%	0%	4%	0%

As can be seen, the correct node was identified in 96% of the cases. The algorithm works properly under most conditions, but may fail when the leaf is severely affected by lesions.

Table 2 shows the results in the identification of the main vein. The results reported in this table assume that the main node was correctly identified.

Table 2. General results in the identification of the main vein.

	Actual Vein	Secondary Vein	Other
Occurrence	96%	2%	2%

As can be seen, the results are similar as those obtained for the nodes. Under certain illumination conditions, secondary veins may appear with more prominence in the C channel used in this kind of detection, which may lead to error. Severe lesions may also cause error, since they cause deformities that not only change the characteristics expected for the veins, but also assume tonal characteristics that may cause the algorithm to fail. However, those cases are rare.

The results show that the method succeeds in identifying prominent leaf structures in busy images. However, some factors may interfere with the performance of the method:

- Lesions with tonal characteristics close to those found in nodes and veins may be challenging. The algorithm is relatively robust to this situation; however, if the lesions cover more than 20% of the leaf, the algorithm tends to fail.

- Lesions may distort the leaves to the point that its geometry is no longer recognizable, making it difficult to identify structures, particularly the veins.

- Tests have revealed that the algorithm is very robust to different lighting conditions. However, when both shade and sunlight coexist in the same leaf, there is potential for misidentifications, so this situation must be avoided, if possible.

- Extreme angles of capture may cause rules based on the geometry of the structures to fail. Therefore, the capture must be as orthogonal to the leaf's surface as possible.

- As can be seen in Table II, errors happened for only two of the 50 images used in the tests. Both images were captured using the cell phone camera, however it they are more likely caused by the lighting conditions of the image than by the type of sensor. The influence of the sensor on the accuracy of the method is a topic to be further studied in the future.

Only cotton leaves were used in the experiments. It is likely that the extension of the vein identification procedure to other species will be straightforward. On the other hand, the extension of the node identification may depend on adaptations specific to the species under consideration.

4. Conclusions

This paper presented a method to identify the position of the central node and the orientation of the main vein in cotton leaves. The proposed method has the potential to benefit leaf segmentation methods, which are still limited by constraints when dealing with images taken under uncontrolled conditions. The method is entirely based on rules applied to different color channels, and also on well known morphological operations. The only constraint is that the main leaf be at a central position in the image. Tests demonstrated the effectiveness of the method, and that only a few factors can cause the method to fail. Future work will be dedicated to extend the method to other plant species, test it with some leaf segmentation techniques, and to investigate the influence of different sensors on its accuracy.

References

- CAMARGO NETO, J.; MEYER, G. E.; JONES, D. D. Individual leaf extractions from young canopy images using Gustafson–Kessel clustering and a genetic algorithm. *Computers and Electronics in Agriculture*, v. 51, p. 66–85, 2006.
- GRAND-BROCHIER, M.; VACAVANT, A.; CERUTTI, G.; BIANCHI, K.; TOUGNE, L. Comparative study of segmentation methods for tree leaves extraction. In: *INT. WORKSHOP ON VIDEO AND IMAGE GROUND TRUTH IN COMPUTER VISION APPLICATIONS*, 2013, St. Petersburg, Proceedings... St. Petersburg, 2013.
- HENRIES, D. G. Segmentation and extraction of individual leaves from plant images for species classification. Master's dissertation, Appalachian State University, USA, 2011.
- MANH, A.-G.; RABATEL, G.; ASSEMAT, L.; ALDON, M.-J. Weed leaf image segmentation by deformable templates. *Journal of Agricultural Engineering Research*, v. 80, p. 139–146, 2001.
- VALIAMMAL, N.; GEETHALAKSHIMI, S. N. Plant Leaf Segmentation Using Non Linear K means Clustering. *International Journal of Computer Science Issues*, v. 9, p. 212–218, 2012.
- WANG, X.; HUANG, D.; DU, J.; XU, H.; HEUTTE, L. Classification of plant leaf images with complicated background. *Applied Mathematics and Computation*, v. 205, p. 916–926, 2008.



CRITÉRIOS PARA A DEFINIÇÃO DA ÁREA DE ESTUDO E DO BANCO DE DADOS DESTINADOS À MODELAGEM DA DINÂMICA ESPACIAL DE SUB-BACIAS SOB EXPANSÃO DA PALMA DE ÓLEO NA AMAZÔNIA BRASILEIRA

A.K.L. Silva¹, A.T. Fushita², S.E.M. Pereira³, J.T.S. dos Santos⁴, A. Venturieri⁵, A.M.L. de Souza⁴, C.A. Galharte⁶, S. Crestana⁷

- (1) Universidade Federal do Sul e Sudeste do Pará, Folha 31, Quadra 7, Lote Especial s/n, 68501-970, Marabá, PA, antoniokledson@gmail.com
- (2) Universidade Federal de São Carlos, Rodovia Washington Luís, km 235 - SP-310, 13565-905, São Carlos, SP, angela_fushita@yahoo.com.br
- (3) Embrapa Meio Ambiente, Rodovia SP-340, Km 127, 5, 13820-000, Jaguariúna, SP, sandro.pereira@embrapa.br
- (4) Universidade Federal Rural da Amazônia, Avenida Presidente Tancredo Neves, 2501, 66.077-830, Belém, PA, joysetaty@hotmail.com, adriano.souza@ufra.edu.br
- (5) Embrapa Amazônia Oriental, Trav. Dr. Enéas Pinheiro, s/nº, 66095-100, Belém, PA, adriano.venturieri@embrapa.br
- (6) Embrapa Pecuária Sudeste, Rodovia Washington Luiz, Km 234 s/n, 13560-970, São Carlos, SP, carol.galharte@gmail.com
- (7) Embrapa Instrumentação, Rua XV de Novembro, 1452, 13560-970, São Carlos, SP, silvio.crestana@embrapa.br

Resumo: A modelagem ambiental tem se mostrado uma importante ferramenta no estudo de impactos ambientais das mudanças da paisagem de curta e longa duração. O Modelo CLUE-S possibilita estudar a dinâmica de paisagem na perspectiva de simular cenários. Abordar-se-á os critérios de escolha das áreas de estudo, bem como o processo de levantamento e procedimentos prévios de manipulação dos dados necessários ao estudo de dinâmica espacial das sub-bacias dos rios Acará-Mirim e Bujaru. A base da escolha dessas áreas foi a existência de plantio extensivo da Palma de Óleo. Os dados são de origens e formatos diversos, exigindo uma ampla rede de informação e amplo conhecimento conceitual e metodológico para o desenvolvimento da modelagem.

Palavras-chave: Amazônia Oriental, modelagem ambiental, CLUE-S.

CRITERIA FOR DEFINING THE STUDY AREA AND DATA BANK FOR THE MODELING OF SPATIAL DYNAMICS OF SUB-BASIN IN EXPANSION OF PALM OIL

Abstract: Environmental modeling has been an important tool in the study of environmental impacts of changes in the landscape of short and long term. The CLUE-S model allows studying the dynamics of landscape from the perspective of simulating scenarios. Will be worked on the selection criteria of the study areas, well as the process of lifting and preliminary handling procedures of data needed to the study the spatial dynamics process of the sub-basins of Acará-Mirim and Bujaru. The basis of selection of these areas was the existence of extensive planting of palm oil. The Data are from various sources and formats, requiring a wide network of information and broad conceptual and methodological knowledge to the development of modeling.

Keywords: Eastern Amazonia, environmental modeling, CLUE-S.

1. Introdução

A região Nordeste do estado do Pará é constituída por um complexo mosaico de uso e ocupação da terra, composto por áreas degradadas, desmatadas, com agropecuária, mineração, indústrias, recomposição de vegetação em diferentes estágios sucessionais, unidades de conservação, reservas indígenas, assentamentos rurais, agricultura familiar e ocupação urbana (LIMA, 2005). Apesar de ser uma região com atividades aparentemente consolidadas, apresenta uma dinâmica de uso e ocupação recente devido à expansão dos plantios da palma de óleo (dendê) (VENTURIERI, 2011). Mediante a importância econômica, social e ambiental desta cultura para a região, torna-se importante compreender a relação desta cultura com os processos de mudanças na paisagem.

A modelagem ambiental é uma importante ferramenta no estudo de impactos ambientais das mudanças da paisagem de curta e longa duração (GALHARTE; CRESTANA, 2014), contribuindo diretamente na tomada de decisões e no planejamento estratégico do território, em especial em nível de bacias hidrográficas (SOUZA;

FERNANDES, 2000). O Modelo de Dinâmica Espacial CLUE-S (Conversion of Land Use and its Effects at Small Region Extent) nos possibilita estudar a dinâmica de paisagem na perspectiva de simular cenários baseados na competição entre classes de uso em escala local e até mesmo regional.

Será abordado os critérios de escolha das áreas de estudo, o processo de identificação das forçantes espaciais (fatores exploratórios) e os procedimentos de manipulação dos dados necessários ao estudo da dinâmica espacial das sub-bacias dos rios Acará-Mirim e Bujaru, Amazônia Oriental necessários para realizar a modelagem da mudança de uso da terra com o CLUE-S, tendo em vista a importância da dinâmica de uso e de ocupação da terra para avaliações ambientais relativas a processos erosivos em cenários futuros.

2. Materiais e Métodos

2.1. Área de estudo

O presente estudo é aplicado nas Sub-Bacias do Rio Mariquita (39.800 hectares), afluente do Rio Acará-Mirim, e do Rio Bujaru (38.300 hectares), afluente da Margem esquerda do Rio Guamá (Figura 1). O solo predominante é o Latossolo Amarelo distrófico, apresentando manchas de Argissolo Amarelo e Vermelho-Amarelo distrófico e Plintossolo Pétrico concrecionário. Precipitação média anual de 2399 mm, temperatura média máxima de 32 °C, média mínima de 22,5 °C e umidade relativas do ar de 80%.

2.2. Banco de dados a ser utilizado nos modelos CLUE-S

A modelagem da dinâmica espacial usando o CLUE-S depende primordialmente da estruturação de um banco de dados, que reúne informações qualitativas e quantitativas referentes ao meio biofísico, socioeconômico e geopolítico da área de estudo (GALHARTE et al., 2014). Com o objetivo de construir os mapas bases de entrada no modelo, tais arquivos são obtidos de diferentes fontes e em diferentes formatos (vetor, raster e tabular), podendo um dado gerar diferentes parâmetros, ou, um parâmetro ser gerado a partir de dois ou mais dados.

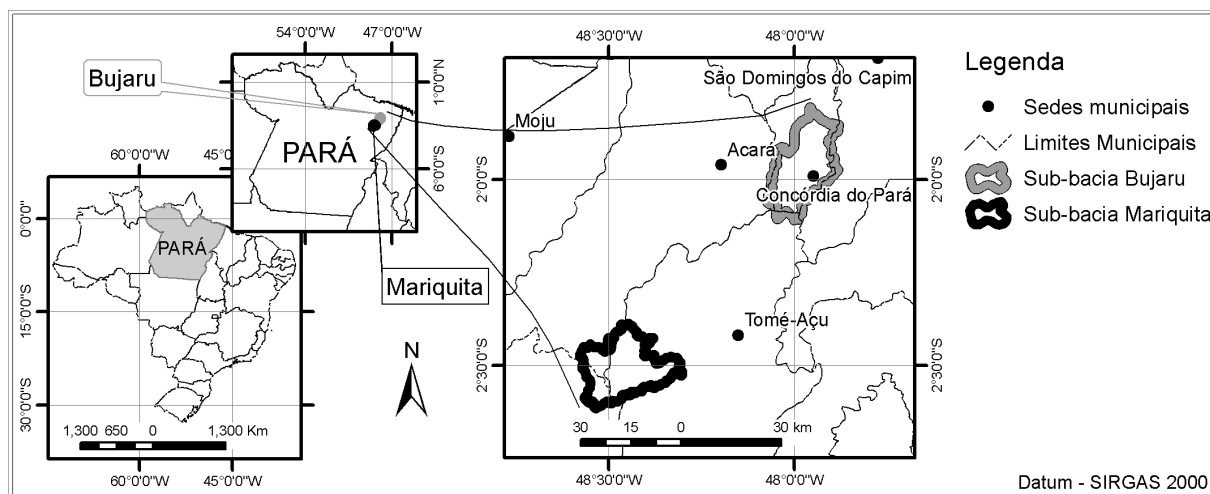


Figura 1. Mapa de Localização das sub-bacias dos rios Acará-Mirim e Bujaru.

2.3. Modelo de simulação da dinâmica de mudança do uso do solo - CLUE-S

O Modelo CLUE-S, fundamentado na interação de diferentes classes de uso e cobertura do solo e forçantes biofísicas e sócioeconômicas (Fatores Explanatórios), opera simulações espaciais explícitas de mudanças de uso da terra. Tais simulações estão fundamentadas na análise empírica da adequabilidade de alocação de um uso específico do solo, utilizando-se das interações e competições que caracterizam as dinâmicas espaciais e temporais dos sistemas de uso da terra (VERBUG et al., 2002). O modelo CLUE-S possibilita calcular a variação de área para todos os tipos de uso da terra no nível agregado (módulo não-espacial), a partir de demandas conhecidas, as quais são traduzidas em mudanças de uso da terra em diferentes locais dentro da região de estudo (SOLER, 2006).

3. Resultados e Discussão

3.1. Critérios de seleção das sub-bacias em estudo

A escolha dessas áreas, baseou-se na existência de plantios extensivos da Palma de Óleo, por razão da relevância desta cultura na indústria de alimentos e na de produção de energia. Mediante isso, o governo Brasileiro

financiou a elaboração do Zoneamento Agroecológico, Produção e Manejo para a Cultura da Palma de Óleo na Amazônia (RAMALHO FILHO, 2010) com o identificando a aptidão edafoclimática das áreas desmatadas da região amazônica para o plantio da Palma de Óleo. Até o ano de 2010, cerca de 90% da área plantada com a Palma de Óleo (Dendê) estava localizada no Estado do Pará (VENTURIERI, 2011). A partir desse cenário, escolheu-se a sub-bacia do Rio Mariquita, por apresentar a Palma de Óleo como uso consolidado e Característica Edafoclimática Regular, e a sub-bacia do Rio Bujaru, apresentando a Palma de Óleo como uso em expansão e de característica edafoclimática Preferencial (RAMALHO FILHO, 2010). Estas sub-bacias também abrigam, além da palma de óleo, importantes atividades agrícolas como pecuária, agricultura familiar, sistemas agroflorestais, frutíferas, pimenta do reino e outras atividades fundamentais a região.

3.2. Banco de dados

As diferentes origens e formatos dos dados de entrada (Quadro 1) tornam o trabalho de modelagem de dinâmica espacial complexo e demorado. Obter uma grande quantidade de dados e em um nível elevado de qualidade exige o acesso a fontes variadas de informação. Contudo, esses dados devem ser processados e analisados antes de sua inserção no modelo, o que demanda do usuário diversificadas competências conceituais e metodológicas para gerar os dados para a modelagem com o CLUE-S.

Quadro 1. Banco de Dados para a modelagem, suas respectivas descrições, fontes e uso.

Nome	Descrição	Fonte
Modelo Digital de Elevação	SRTM (Shuttle Radar Topography Mission), disponibilizados em Sistema de Coordenadas Geográficas e Datum WGS84, 90 metros em uma escala de 1:250.000. Os Modelos utilizados foram: SA-23-Y-A / SA-23-V-C / SA-22-Z-B / SA-22-X-D.	Programa da Embrapa Brasil em Relevo.
Uso e Ocupação das Bacias para os anos de 2002 e 2008	Mapas serão reclassificados para redução de classes e melhor análise da modelagem nas seguintes classes: Palma de Óleo, Agricultura, Pastagem, Remanescente, Urbano e Água. No CLUE-S os usos Urbano e Água são agrupado na Classe outros, pois não serão modelados.	Projeto TerraClass (INPE/Embrapa) e Projeto de Conservação e Utilização Sustentável da Diversidade Biológica Brasileira - Probio do Ministério do Meio Ambiente.
Mapas de uso e ocupação de outros anos (2004, 1998, 1994, 1990 e 1986)	Gerados através da análise supervisionada de imagens do sensor ETM+ (Enhanced Thematic Mapper Plus) abordo do satélite LandSat-5 utilizando ArcGis 10.2.	Instituto Nacional de Pesquisa Espaciais (INPE).
Dados pedológicos	Número de camadas do solo, profundidade das camadas, grupo hidrológico, máxima profundidade da raiz no perfil do solo, fração de porosidade, textura, densidade, capacidade de água disponível, condutividade hidráulica saturada, conteúdo de carbono orgânico, conteúdos de argila, silte, areia e fragmentos de rochas, albedo e fator erodibilidade do solo (fator K da EUPS).	Zoneamento Ecológico Econômico do Estado do Pará.
Dados Climáticos	Precipitação pluviométrica e Temperatura média do ar; Temperatura média máxima do ar; Temperatura média mínima do ar; Umidade relativa do ar; Temperatuta média do ponto de orvalho; Radiação solar média; média diária da velocidade do vento.	Instituto Nacional de Meteorologia (INMET) e Agência Nacional de Água (ANA).
Zoneamento Agroecológico para a Cultura da Palma de Óleo (Dendezeiro)	Mapa de aptidão Climática; Mapa de aptidão Agrícola das Terras; Mapa de aptidão edafoclimática.	Zoneamento agroecológico, produção e manejo da cultura de palma de óleo na Amazônia. Embrapa Solos, 2010.
Dados Socioeconômicos	Densidade populacional; Renda mensal familiar.	Censo demográfico do ano 2010 do Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE).
Dados Logísticos	Rodovias; Hidrografia; Hidrovias; Portos; Localização das usinas de extração do Óleo de palma; Custo da distância do transporte do óleo.	Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE), Agência Nacional de Transportes Aquaviários (ANTAQ) e Embrapa Amazônia Oriental.

4. Conclusões

Até o presente momento todos os dados necessários a modelagem foram obtidos, devendo-se a uma rede de informação ampla e períodos para obtenção também variados. Porém, é importante ressaltar que o trabalho está sendo desenvolvido em mesobacias, e conseguir dados de solo, clima e uso em escalas maiores que 1:250.000 para a região amazônica ainda é um grande desafio. Por esta razão, os dados de uso e cobertura e pedológicos, por exemplo estão em escala de 1:250.000, com resolução de 90 metros. Estes dados serão fundamentais a aplicação do modelo CLUE-S para geração de cenários de mudanças de uso e cobertura da terra, visando produzir estimativas futuras de processos erosivos e estudos de manejo e de gestão ambiental e de agrícola em nível de bacias hidrográficas.

Agradecimentos

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (Capes) pela bolsa de doutorado, à Embrapa Instrumentação, Embrapa Amazônia Oriental, Universidade Federal Rural da Amazônia, Universidade Federal do Sul e Sudeste do Pará, Embrapa Meio Ambiente, Universidade Federal de São Carlos e INMET.

Referências

- ANA - Agência Nacional de Águas. Sistema de informações hidrológicas. Disponível em: <<http://hidroweb.ana.gov.br>>. Acesso: 02 jan. 2013.
- ANTAQ. Agência Nacional de Transportes Aquaviários: página institucional. Brasília, DF: Ministério dos Transportes, 2013. Arquivos vetoriais de portos e de hidrovias. Disponível em <<http://www.antaq.gov.br/Portal/PNIH.asp>>. Acesso em: 16 abr. 2013
- GALHARTE, C. A.; CRESTANA, S. Os impactos das atividades agrícolas nos recursos hídricos: Estudo de caso de microbacias hidrográficas em expansão com a cana-de-açúcar no Estado de São Paulo. In: Palhares, J. C. P.; Gebler, L. (Org.). Gestão ambiental na agropecuária. Brasília, DF: Embrapa, 2014, v. 2, p. 457-490.
- GALHARTE, C. A., VILLELA, J. M.; CRESTANA, S. Estimativa da produção de sedimentos em função da mudança de uso e cobertura do solo. Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental. v.18, n.2, p.194–201, 2014.
- IBGE (Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística). Banco de dados por estados. Acessado em 2013 e disponível em: <http://www.ibge.gov.br/estadosat/>.
- INSTITUTO NACIONAL DE METEOROLOGIA (INMET). Rede de Estações Meteorológicas Automáticas e Convencionais do INMET. Brasília: [s. n.], 2013.
- LIMA, A. M. M. de. Sistema de informação de recursos hídricos como subsídio a elaboração do plano diretor da bacia do Rio Capim - Pa. Anais XII Simpósio Brasileiro de Sensoriamento Remoto, Goiânia, Brasil, 2005, p. 3789-3796.
- RAMALHO FILHO, A. Zoneamento agroecológico, produção e manejo da cultura de palma de óleo na Amazônia. Rio de Janeiro: Embrapa Solos, 2010.
- SOLER, L. S. Modelagem espacial de uso da terra utilizando o CLUE-S: conceito e aplicações para estudos de dinâmica de uso da terra. 2006. 49p.
- SOUZA, E. R. DE; FERNANDES, M. R. Sub-bacias hidrográficas unidades básicas para o planejamento e gestão sustentáveis das atividades rurais. Informe Agropecuário, Belo Horizonte, v. 21, n. 207, p.15-20, nov./dez. 2000.
- VENTURIERI, A. Zondendê x Amarelecimento Fatal: Mapeamento de áreas com potencial de expansão e de ocorrência de amarelecimento fatal em palma de óleo (dendê) na Amazônia Legal, com ênfase no Estado do Pará. Agroenergia em Revista, n. 2 (Maio), 2011.
- VERBURG, P.H., SOEPBOER, W., VELDKAMP, A., LIMPIADA, R.; ESPALDON, V. 2002. Modeling the spatial dynamics of regional land use: the CLUE-S model. Environmental Management, 30(3): 391-405.



CONSTRUÇÃO DE MODELO ECOFISIOLÓGICO DE SIMULAÇÃO PARA ESTIMAR A PRODUTIVIDADE POTENCIAL DE CANA DE AÇÚCAR NO BRASIL E AUSTRÁLIA

F.C. da Silva¹, V. Barbieri², A. de Castro¹, A. de S. Nakamoto¹

- (1) Embrapa Informática Agropecuária, Avenida Andre Tosello, 209, 13083-886, Campinas, SP; fabio.silva@embrapa.br, alexandre.castro@embrapa.br e andredesouza13@gmail.com.
(2) Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queirós”, LEB/ESALQ/USP, Avenida Pádua Dias, 11, 13418-900, Piracicaba SP; vbarbier@usp.br.

Resumo: Neste artigo apresenta-se a construção de um modelo ecofisiológico-matemático (BrCane) para prever a produtividade potencial - sem restrições nutricionais ou de água, a fim de analisar a sustentabilidade da expansão do cultivo de cana-de-açúcar em novas áreas para produção de etanol. A arquitetura do modelo BRCANE foi concebida para uma planta tipo C4, onde a evolução mensal da biomassa foi estimada em função da temperatura do ar e da radiação incidente. Nas simulações apresentadas a produção de biomassa levou em conta a taxa bruta de fotossíntese subtraída às perdas para respiração de manutenção, senescência de folhas e morte de perfilhos durante o ciclo da cultura. O modelo BRCANE também foi usado para descrever o comportamento fisiológico em função das condições ambientais relacionadas ao tempo termal. A implementação de tais condições permitiu ajustar os resultados das simulações a resultados experimentais disponíveis na literatura. As estimativas de biomassa foram comparadas com dados obtidos durante o ciclo da cultura em experimentos de campo com irrigação (Cultivares RB72 454, NA 56-79, CB 41-76, CB47-355, CP51-22, Q138 e Q141) no Estado de São Paulo (Brasil) e em Bundaberg e Queensland (Austrália) e os resultados foram expressos em toneladas de colmo por hectare (Mg.ha⁻¹), por meio de uma relação linear para cada variedade ($R^2 = 0,89^{**}$) e superiores aos obtidos pelos modelos APSIM ($R^2=0,78^{**}$) e CANEGRO ($R^2=0,71^{**}$). O modelo apresentou resultados consistentes com dados experimentais para crescimento de biomassa no ciclo da cultura da cana-de-açúcar, oriundo de canaviais paulistas e de Bundaberg (Austrália).

Palavras-chave: modelo ecofisiológico, produtividade potencial, curva de crescimento.

DEVELOPMENT OF ECOPHYSIOLOGICAL SIMULATION MODEL TO ESTIMATE A POTENTIAL PRODUCTIVITY OF SUGAR CANE IN BRAZIL AND AUSTRALIA

Abstract: A model of sugarcane was constructed to predict the potential yield (without nutrition and water restrictions) for sustainability analysis of new expanded cultivation areas to ethanol production. The potential yield in terms of dry matter of sugarcane was adjusted to estimate the carbon dioxide absorption (CO_2), as C4 plant, in relation with air temperature and solar radiation to calculate a monthly production of dry mass (DM), during the crop cycle. The DM takes into account a gross photosynthetic rate minus losses by maintenance respiration, senescence of leaves and tillers during the cycle. The BRCANE model is composed by equations which describe the physiological behavior due to environment conditions averaging the thermal variables, which constants was obtained through adjusts of literature results with experimental data. The estimated DM by the model was contrasted with data which obtained during the cycle from experimental irrigated field (varieties RB72 454, NA 56-79, CB 41-76, CB 47-355, CP 51-22, Q138 and Q141), in the São Paulo State (Brazil) and in Bundaberg SES, Queensland (Australia). The results of total DM were modified in stalk tons per hectare (Mg.ha⁻¹) through linear equation for each variety, with regression coefficients higher than $0,89^{**}$ (R^2) and higher than those obtained by APSIM ($R^2 = 0.78^{**}$) and CANEGRO ($R^2 = 0.71^{**}$) models. The model showed consistent simulations with DM during the CROP cycle, as well as in the prediction of yield.

Keywords: ecophysiological model, climatic variables, leaf area index, biomass production, growth curve of cane sugar.

1. Introdução

A importância econômica da cana-de-açúcar para o país é incontestável, seja na produção de biocombustível renovável ou na geração de divisas pela exportação de açúcar. Na safra brasileira 2013/2014, a área plantada perfaz 8,8 milhões de hectares, sendo processados 653 milhões de toneladas de colmo de cana-de-açúcar, com produção de 37,71 milhões de toneladas de açúcar e 27,51 bilhões de litros de álcool hidratado e anidro (UNIÃO DA INDÚSTRIA DE CANA-DE-AÇÚCAR, 2014). A literatura tem evidenciado modelos matemático-fisiológicos

que são consideravelmente eficazes para estimar o potencial de produção/produtividade, principalmente, no que tange à cultura da cana-de-açúcar (BARBIERI *et al.*, 2010; O'LEARY, 2000), os quais baseiam-se em dois grupos: uso eficiente da radiação e de fotossíntese/respiração. Tais modelos têm possibilitado a prospecção da expansão da produção de etanol, e da sacarose, tomando como base as variáveis pedoclimáticas inerentes às unidades de produção e em áreas de expansão agrícola.

No primeiro grupo, existem os modelos Auscane, APSIM-Sugarcane e Canegro simulam a fixação de carbono (C) a partir da atmosfera por meio utilizando os conceitos da teoria do Uso Eficiente da Radiação (UER) desconsiderando os efeitos da eficiência da transpiração (TE) em um intervalo de tempo diário (TANNER; SINCLAIR, 1983; O'LEARY, 2000). Podem ocorrer diferentes valores de UER, mas o mesmo coeficiente de extinção e coeficientes de transpiração é utilizado na cana-soca (LIU, BULL, 2001). Já existem os modelos que utilizam o conceito de fotossíntese-respiração seriam o BrCane (BARBIERI *et al.*, 2010; SILVA *et al.*, 2012) e o QCane (LIU, BULL, 2001). Há uma forte evidência de que os modelos de simulação de culturas tenham uma participação importante na pesquisa científica, na tomada de decisão e na análise dos fatores que possam aperfeiçoar a produtividade de culturas e transferência de tecnologia para os sistemas de produção. Entretanto, a utilização destes modelos na prática, nos vários níveis de suporte à decisão e no planejamento da lavoura da cana-de-açúcar, requer um conjunto grande de informações de clima e de solo que estejam disponíveis para implementação. Portanto, torna-se fundamental a simplificação de entradas (inputs) dos modelos de sistema de cultivo para a sua aplicação regional.

2. Materiais e Métodos

O modelo BRCANE baseia-se no conceito fotossíntese-respiração para estimar a produtividade mensal potencial de biomassa baseada na conversão de CO_2 em carboidrato e em função de dados diários de temperatura média, radiação solar e insolação. O modelo considera a arquitetura descrita originalmente por Barbieri (1993) e incorpora diversos elementos como o IAF (Índice de Área Foliar), morte de folhas e perfilhos, bem como novos ajustes do efeito da temperatura na produção de biomassa. (BARBIERI *et al.*, 2010; SILVA *et al.*, 2012). No modelo utiliza medições regulares de condições meteorológicas (temperatura e radiação solar) como variáveis para o cálculo do crescimento da cultura, em particular a acumulação de matéria seca. O desenvolvimento é determinado a partir da integral térmica, não utilizando tempo cronológico, e do fotoperíodo, com essas funções e critérios do modelo determina-se o estágio de desenvolvimento da cana, o crescimento vegetativo (folhas), renovação de folhas, morte dos caules devido à competição, e ao acúmulo de matéria seca de acordo com o balanço entre fotossíntese e respiração da planta, e o total de raízes e tocos deixados no campo após a colheita. A disponibilidade de água, nesse modelo, é considerada ideal para o crescimento e desenvolvimento da cultura, ou seja, o modelo simula o potencial de crescimento. Levando-se em conta a dinâmica do agrossistema acima do nível do solo, o modelo BRCANE permite estimar a produção máxima de carboidrato total (CBmax) para um dia limpo (CBc) e em um dia completamente nublado (CBn) em função da temperatura. No trabalho aqui apresentado, o valor de CBmax foi corrigido para refletir as diferentes cultivares utilizadas na construção do modelo. Em consequência, após as realizações das correções na capacidade de conversão de planta em carboidrato – em função do IAF e da idade foliar – foi obtido o valor de carboidrato bruto corrigido (CBC), sendo assim, a eficiência de conversão de carboidrato em matéria seca resultou na quantidade bruta da fotossíntese (MS_0). Na validação do BrCane de matéria seca foi feita com dados experimentais obtidos em campos irrigados de cana-de-açúcar em São Paulo (Brasil) e Bundaberg (Austrália) para as variedades RB72 454, NA 56-79, 41-76 CB, CB 47-355, CP 51-22, Q138 e Q141. Os resultados de produção de matéria seca total foram corrigidos para conter a aplicação de uma equação linear por variedade em condições australianas, se correlacionado com produtividades estimadas pelos modelos APSIM e CANEGRO/DSSAT e BRCANE.

3. Resultados e Discussão

Os valores correspondentes de matéria seca total estimados pelo modelo variaram de 79 a 142 ton/ha. Irvine (1983) e Barbieri (1993) citam uma série de valores de matéria seca encontrados por distintos autores em várias condições edafoclimáticas, com valores máximos de experimentação entre 75 a 140 ton/ha.ano. No atual estudo, considerou-se ciclos que variam de 11 a 20 meses de cultivo, correspondente aos ciclos cana de ano e cana de ano e meio, cujos valores obtidos variaram de 79 a 140 t/ha. Os meses de verão são potencialmente mais produtivos. Todavia, nesses meses o valor de F é maior, indicando que a razão de insolação (n/N) foi menor, ou seja, são meses mais nublados, e quase invariavelmente são mais chuvosos. Durante o inverno CBmax se aproxima de CBc e, durante o verão, de CBn. Salienta-se então que a irrigação em igual quantidade e distribuição de água pode promover produções maiores, por não diminuir a luminosidade, como ocorre nos dias chuvosos (Figura 1). Assim sendo, a quantidade de energia interceptada pelas folhas será muito baixa conforme indica o fator de correção $[C(\text{IAF})]$, o que leva a baixos valores de CBC (Figura 2). É sabido que do mês de outubro em diante o valor de IAF cresce numa taxa acentuada e, apesar do fator idade ($C(i)$) diminuir a taxa de fotossíntese, os valores de CBc e CBn permaneceram altos (Figura 1). Somando-se todos estes efeitos, os valores encontrados de CBC se mantiveram altos até o mês de março do ano seguinte. Deste mês em diante, até o fim do ciclo, a diminuição da energia disponível, da temperatura e o aumento da idade acarretaram uma queda no valor de CBC. Esse conjunto de resultados obteve seu valor máximo no mês de outubro, sendo que do plantio até este mês, a matéria seca acumulada não atingiu valores muito altos. A fração consumida (R_m) pela respiração foi estimada em 15% da matéria seca produzida neste mês. Durante o pico da respiração, a produção de matéria seca bruta foi de 7.414 kg/ha, e a

matéria seca acumulada foram de 14.183 kg/ha (Figura 2). Os valores estimados pelo modelo para a matéria seca bruta (Figura 2a) e líquida (Figura 2b) assemelham-se aos medidos por Glover (1972), Machado (1981). Observa-se que a capacidade do modelo para os valores estimativos de biomassa líquida apresentaram menor aderência aos resultados de Machado (1981), em comparação aos valores estimados de matéria seca bruta nas condições climáticas consideradas.

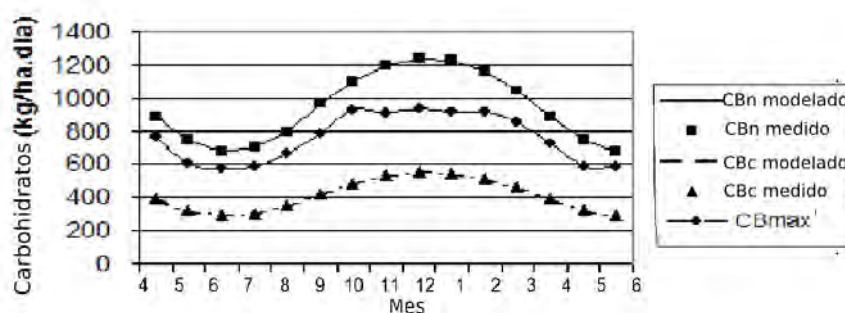


Figura 1. Valores simulados de CBc e CBN em condições climáticas do período em estudo na safra 1980/81 (kg CH₂O/ha.mês), em comparação com dados originais de Machado (1981).

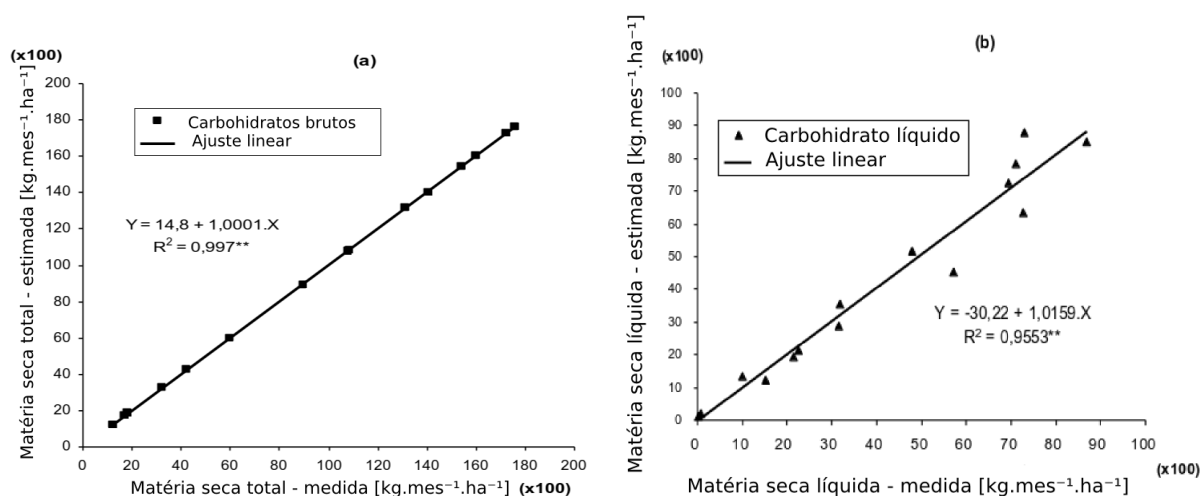


Figura 2. Valores da matéria seca bruta (a) e de matéria seca líquida (b), expressos em kg MS./ha.mês, estimada pelo modelo, comparado aos resultados de Machado (1981).

Deve-se levar em conta que o fator de correção da r_{max} , relativo a idade $Cr(i)$, foi modelado utilizando-se dados que abrangiam um curto período de tempo, ou seja, aproximadamente 300 dias. Na fase final de validação, procedeu-se a comparação do modelo BRCANE com demais modelos em uso no mundo, a partir de um conjunto de dados de Bundeberg – Austrália, no período de 1991-95 publicados por LIU & BULL, 2001 (Tabela 1).

Tabela 1. Valores estimados de produtividades mínima, média e máxima pelos diferentes modelos, em TCH, e nível de assertividade, em condições da Austrália.

	Estimativas de produtividade pelos modelos e o valor real (TCH)			
	Média	Mínimo	Maximo	R ²
Dados Originais	51.0	46.1	55.5	-----
QCANE	51.1	45.4	56.0	0,97**
BRCANE	51.0	45.9	55.4	0,89**
APSIM	51.2	48.4	54.0	0,78*
CANEGRO	50.4	46.7	58.7	0,71*

4. Conclusões

O modelo BRCANE apresentou-se eficaz na estimativa da produtividade de cana-de-açúcar irrigada, para cultivos de 12 e 18 meses, sendo capaz de realizar previsões da produtividade final ao longo da safra. Foi capaz de estimar a taxa de fotossíntese pela subtração das perdas por senescência das folhas e respiração de manutenção ao longo do ciclo. A matéria seca e as produtividades estimadas pelo modelo foram comparadas com sucesso com

dados de experimentos de cultivo irrigado das variedades estudadas em Piracicaba/Araras (Brasil) e de Bundaberg (Austrália), sendo no ultimo superior ao desempenho dos modelos APSIM e CANEGRO.

Referências

- BARBIERI, V. Condicionamento climático da produtividade potencial da cana-de-açúcar (*Saccharum spp.*): um modelo matemático-fisiológico de estimativa. 1993. 142 f. Tese (Doutorado) – Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Piracicaba.
- BARBIERI, V.; SILVA, F. C.; DIAS-AMBRONA, C. G. H.; Modelagem de cana de açúcar para previsão de produtividade de canaviais no Brasil e na Austrália. In: CONGRESO DE AGROINFORMÁTICA, 2., 2010, Buenos Aires. Anales... Buenos Aires: Sociedad Argentina de Informática, 2010. p. 745-762.
- GLOVER, J. Practical and theoretical assessments of sugarcane yield potential in Natal. Proceedings... [S. l.]: South African Sugar Technologists' Association, 1972. v. 46, p. 138-141.
- IRVINE, J. Sugarcane. In: SYMPOSIUM ON POTENTIAL PRODUCTIVITY OF FIELDCROPS UNDER DIFFERENT ENVIRONMENTS. Los Baños, Philippines: IRRI, 1983. p. 361-381.
- LIU, D. L.; BULL, T. A. Simulation of biomass and sugar accumulation in sugarcane using process-based model. Ecological Modelling, Amsterdam, v. 144, n. 2, p. 181 – 211, 2001.
- MACHADO, E. C. Um modelo matemático-fisiológico para simular o acúmulo de matéria seca na cultura de cana-de-açúcar (*Saccharum sp.*). 1981. 115 f. Tese (Mestrado) – Instituto de Biologia, Universidade Estadual de Campinas, Campinas.
- O'LEARY, G. J. A Review of three sugarcane simulation models with respect to their prediction of sucrose yield. Field Crops Research, v. 68, p. 97-111, 2000.
- SILVA, F.C. da; BARBIERI, V.; DÍAZ-AMBRONA, C. G. H.; CASTRO, A.de; BOCCA, F. F.;PODSCLAN, S. B. Modelagem computacional do crescimento de cana-de-açúcar para predição de produtividade potencial / Fabio Cesar da Silva [et al.].- Campinas : Embrapa Informática Agropecuária, 2012. 40 p. il.: cm. - (Boletim de pesquisa e desenvolvimento / Embrapa Informática Agropecuária, ISSN 1677-9266; 31).
- UNIÃO DA INDÚSTRIA DE CANA-DE-AÇÚCAR (São Paulo). Dados e cotação estatísticas. Disponível em: <<http://www.unicadata.com.br>>. Acesso em: 01 set. 2014.
- TANNER, C. B.; SINCLAIR, T. R. Efficient water use in crop production: research or re-search? In: TAYLOR, H. M.; JORDAN, W. R.; SINCLAIR, T. R. (Ed.). Limitations to efficient water use in crop production. Madison: Agronomy Society of America, 1983. p. 1-27.



UTILIZAÇÃO DA PLATAFORMA DE SIMULAÇÃO CROPSYST PARA ESTIMAR A PRODUTIVIDADES DA CANA-DE-AÇÚCAR, SOJA E AMENDOIM NA REFORMA DO CANAVIAL

F.C. da Silva¹, A. de Castro¹, J.R.B. Farias³, A. de S. Nakamoto², E. L. Finoto⁴

(1) Embrapa Informática Agropecuária, Avenida André Tosello, 209, 13083-886, Campinas, SP, fabio.silva@embrapa.br, alexandre.castro@embrapa.br

(2) Universidade Estadual de Campinas, UNICAMP, Av. Cândido Rondon, 501, 13083-875, Campinas, SP, andresouza13@gmail.com

(3) Embrapa Soja, Rodovia Carlos João Strass, 231, 86001-970, Londrina, PR, joser Renato.farias@embrapa.br

(4) APTA Centro Norte, Rodovia Washington Luiz, Km 372, CP 24, 15830-000, Pindorama, SP, evertonfinoto@apta.sp.gov.br

Resumo: No presente trabalho a biometria das variedades de cana-de-açúcar, soja (*Glycine max*) e amendoim são utilizadas para a construção das curvas de biomassa, índice de área foliar (IAF) e de produtividade das culturas no plantio de cana e da soja e amendoim na reforma do canavial utilizando-se a plataforma de simulação CropSyst. Os resultados obtidos em Pindorama-SP, mostram que o modelo de simulação CropSyst apresenta-se como uma ferramenta útil, uma vez que as curvas de biomassa obtidas para as variedades de cana-de-açúcar, de soja e amendoim na reforma são coerentes com resultados experimentais.

Palavras-chave: modelos computacionais, biomassa, cana-de-açúcar, soja, amendoim, plataforma CropSyst.

USING THE CROPSYST SIMULATION PLATFORM TO ESTIMATE THE PRODUCTIVITY OF SUGARCANE, SOYBEAN AND PEANUT DURING THE SUGARCANE CROP REFORM

Abstract: In this study, varieties of sugarcane, peanut and soybean are employed to construct the curves of biomass and leaf area index (LAI) using the CropSyst simulation package. The simulation model CropSyst proved to be appropriate, once the results obtained for the varieties of sugarcane, soybeans and peanut in Pindorama –SP under study are consistent with the experimental ones.

Keywords: computational models, biomass, sugarcane, soybean, peanut, CropSyst system.

1. Introdução

No plantio da cana-de-açúcar, para evitar o desgaste do solo e a manutenção da produtividade realiza-se a rotação de cultura que tem por característica a fixação de nitrogênio no solo, resultado da atuação de bactérias fixadoras de nitrogênio. Nesse contexto a soja é largamente utilizados na rotação de cultura para a cana-de-açúcar. É também importante ressaltar que o potencial de produção é uma dimensão essencial para a tomada de decisão acerca das reais possibilidades de se utilizar uma determinada área para cultivo (Silva et al., 2008).

Nesse sentido, o emprego de modelos computacionais a partir de ferramentas matemáticas que leve em consideração a capacidade genética das plantas e as condições pedológico-climáticas dos biomas mostra-se como uma alternativa importante para a análise criteriosa de fatores relevantes ao desenvolvimento dos sistemas de produção agrícola (Barbieri et al., 2010). O Objetivo do trabalho é simular as curvas de crescimento para culturas de cana, soja e amendoim utilizando-se a plataforma CropSyst e comparar os resultados obtidos por simulação com as curvas de crescimento obtidas experimentalmente, em especial na fase de crescimento vegetativo intenso.

2. Materiais e Métodos

2.1. Aplicação do Modelo CropSyst

O desenvolvimento de pacotes computacionais que simulam o comportamento vegetal em diferentes cenários apresenta-se como uma opção viável, uma vez que permitem uma visão integrada da planta e suas condições de contorno. Nesse contexto foi desenvolvido pela Universidade de Washington, o simulador freeware CropSyst.

O programa tem como finalidade fazer uma representação do comportamento físico do sistema solo-planta que ocorre durante o desenvolvimento fisiológico. O modelo também comporta em sua rotina de calibração a

produtividade, a senescência, o balanço de água no solo, o balanço de nitrogênio do sistema solo-planta, os processos de decomposição e erosão, o desenvolvimento radicular, e a produção de folhas e matéria seca (biomassa).

2.2. Simulação das produtividades de cana-de-açúcar, de soja e amendoim.

Foram realizadas simulações utilizando-se o modelo CropSyst para variedades precoces de cana de açúcar, variedades BRS 232 e BRS 294 RR (soja) e amendoim rasteiro (Runner IAC 886), utilizando dados que descrevem o comportamento fisiológico da planta em resposta às condições ambientais. A calibração dos parâmetros do modelo foi realizada através da adaptação dos resultados disponíveis na literatura. A acumulação de matéria seca (MS) foi calculada a partir da taxa de fotossíntese e manutenção da perda de respiração, senescência das folhas.

2.3. Processo de Calibração

A partir da inserção dos dados experimentais, dá-se início ao processo de simulação. A calibração das curvas e geração dos parâmetros é realizada na janela funcional *Crop Calibration*, interface utilizada para o processamento das informações, a partir dos arquivos anteriormente inseridos. É importante ressaltar que nessa etapa do processo de calibração as curvas são individualmente geradas; não sendo possível a compilação de curvas simultâneas para cultivares distinta.

Para cada conjunto de dados experimentais existe uma sub-rotina de calibração específica, dessa forma é recomendado que se fizesse a inserção dos dados de cada sub-rotina respeitando a ordem sequencial exigida pelo protocolo (localização, dados climáticos, ciclo fenológico, evolução da biomassa, índice de área foliar e produtividade). Uma vez definidos os parâmetros requeridos pelo programa, seja no editor de parâmetro da cultura ou em alguma sub-rotina de calibração, será factível a execução das rotinas de calibração em qualquer sequência.

3. Resultados e Discussão

3.1. Curvas de calibração de biomassa e índice de área foliar

Na Figura 1 são mostrados os resultados da calibração da biomassa e do índice de área foliar (IAF) para a cultura de cana-de-açúcar, referentes à safra de 2009/2011. A temperatura base para desenvolvimento da cultura foi estabelecida em 18°C, sendo a mesma mencionada em trabalhos desenvolvidos por Barbieri et al (2010). A temperatura limite foi fixada em 34°C, como recomendada em trabalhos desenvolvidos por Tatsch et al (2009). Para a construção das curvas utilizou-se os parâmetros da Tabela 1 e 2. Os resultados encontrados se aproximam dos obtidos por Pinto et al, (2006).

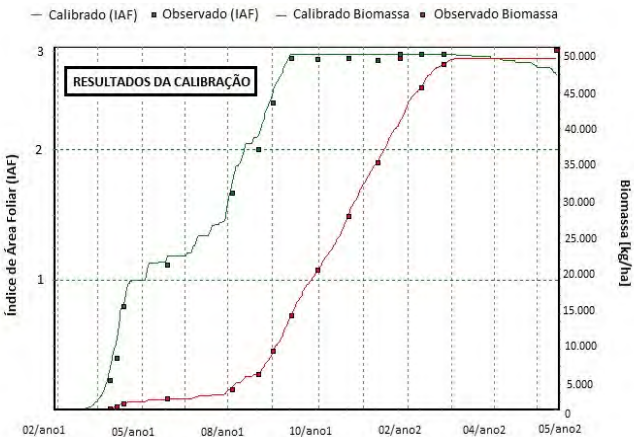


Figura 1. Curvas de calibração de biomassa e índice de área foliar para a cana-de-açúcar, Safra de 2009/2010, as informações climáticas foram coletadas do banco de dados da estação meteorológica da APTA Centro Norte, Pindorama, SP.

Tabela 1. Parâmetros gerados pelo ajuste do programa.

Período	Área específica (m ² kg ⁻¹)	Coefficiente de particionamento (adm)
2009/2010	15,11	3,06

Tabela 2. Parâmetros obtidos para a calibração da biomassa em cropyst.

Período	Calibrada (kg ha ⁻¹)	Experimental (kg ha ⁻¹)
2009/2010	47.896	50.891

Na elaboração do gráfico da soja (Figura 2), utilizou-se o coeficiente de particionamento foliar como sendo 1,26 (Marenco et. al, 1996) e a área foliar específica de 38 m²/kg (Alambert et. al, 2010). Realizou-se também a calibração da biomassa e do índice de área foliar (IAF) para a cultura da soja (*Glycine max*). É importante destacar que em relação ao cultivo de soja em áreas de reforma realizada no sistema de cana-crua, Finoto et al. (2012) mostrou que os tratamentos onde não se efetua o preparo do solo durante a reforma (plantio direto sob o palhço residual da cana-de-açúcar) é possível obter-se produtividades superiores, se comparadas ao tratamento com o preparo convencional do solo. Esse resultado foi observado pelos autores não somente onde se efetuou a dessecação antecipada da soqueira, mas também onde essa operação foi realizada no mesmo dia da semeadura da soja, ou mesmo após a semeadura da cultura, o que proporciona uma possibilidade de se efetuar a semeadura da soja, imediatamente após o último corte da cana-de-açúcar. É importante também ressaltar que as produtividades de soja e de amendoim nesse trabalho variaram de 2.622 a 3.533 kg ha⁻¹ e de 2200 a 2750 kg ha⁻¹, respectivamente.

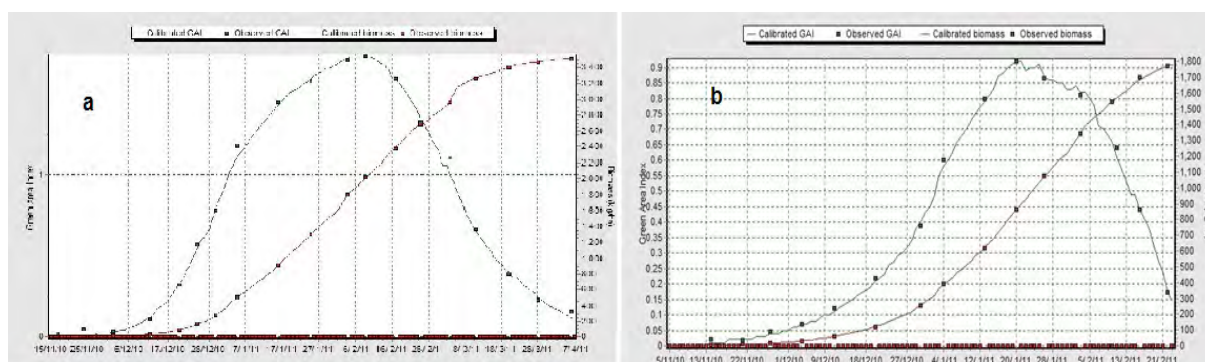


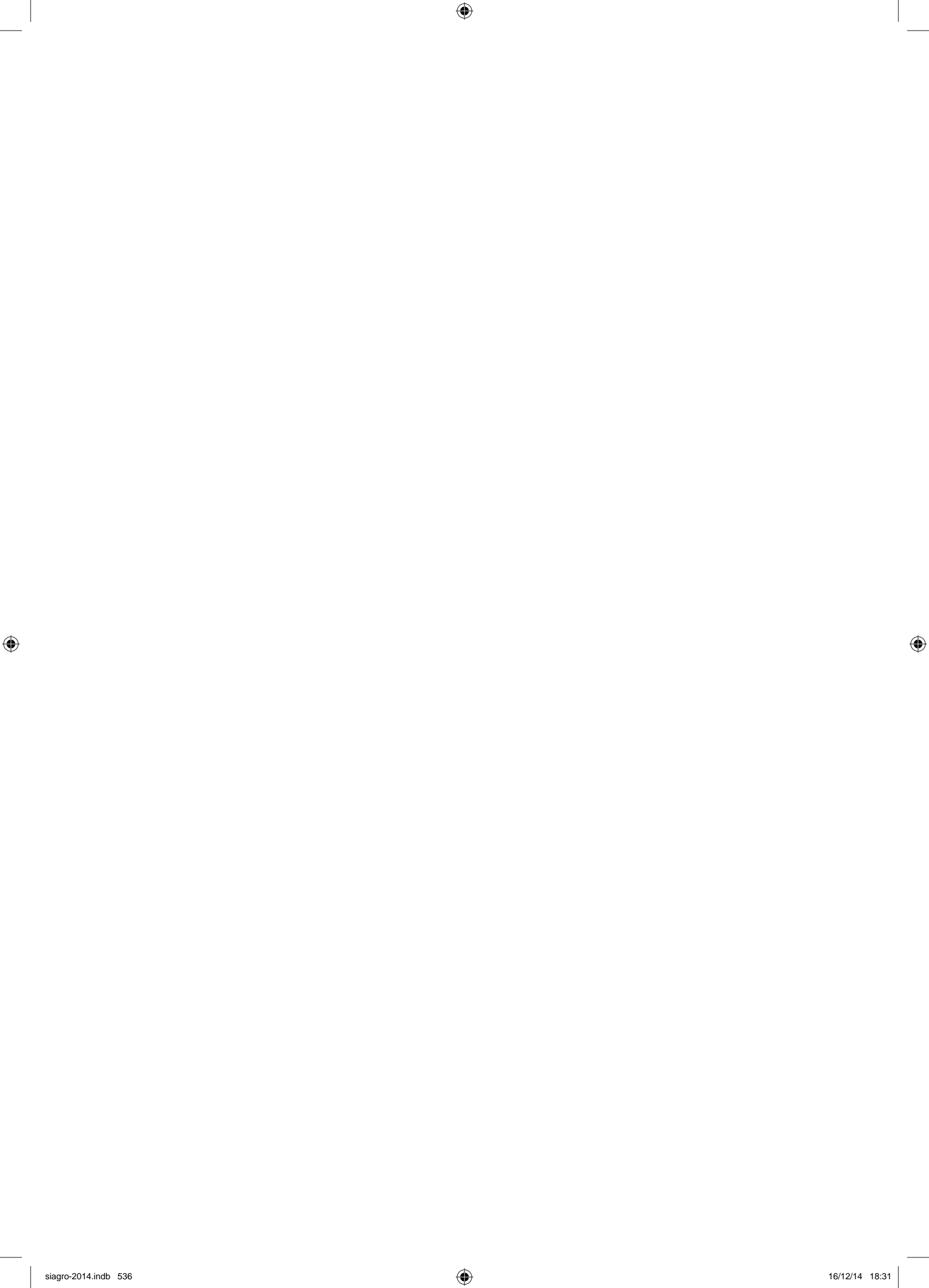
Figura 2. Curva de calibração de biomassa e índice de área foliar para a cultura da soja (*Glycine max*) - a e amendoim - b, cultivados na área de domínio da usina Colombo-SP. As informações climáticas foram coletadas do banco de dados da estação meteorológica da APTA Centro Norte, de Pindorama-SP.

4. Conclusões

As curvas de crescimento construídas por meio da plataforma de simulação CropSyst apresentaram comportamento similar às curvas de crescimento obtidas experimentalmente, porém houve um descolamento das curvas na fase de crescimento vegetativo mais intenso para soja. Já os parâmetros obtidos na calibração da cana-de-açúcar, assim como para o amendoim apresentaram compatibilidade com os disponíveis na literatura.

Referências

- ALAMBERT, M. R. Estimação estocástica de Parâmetros produtivos da soja: uso do modelo PPDSO em um estudo de caso em Piracicaba/SP. Dissertação apresentada à escola de economia de São Paulo – 2010, 108f.
- BARBIERI, V.; SILVA, F. C. da; DIAZ-AMBRONA, C. G. H. Modelagem de cana-de-açúcar para previsão de produtividade de canaviais no Brasil e na Austrália. Anais de 39a JAIIO - CAI 2010: Buenos Aires (Argentina), 2010. pp. 745-762.
- FINOTO, E.L.; BOLONHEZI, D.; SOARES, M.B.B.; MARTINS, A.L.M. Produção de soja RR e ocorrência de plantas daninhas em áreas de reforma de cana crua com diferentes manejos na destruição da soqueira. Pesquisa & Tecnologia, v.9, n.2, 2012.
- MARENCO, R. A.; LOPES, N. F. Assimilate partitioning and phytotoxicity in soybean plants treated with herbicides, Planta daninha, 1996. Disponível em, < http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-83581996000100006>.
- SILVA, F.C. da, DIAZ-AMBRONA, C.G.H., BUCKERIDGE, M.S., SOUZA, A., BARBIERI, V., DOURADO NETO, D. Sugarcane and climate change: effects of CO₂ on potential growth and development . Acta Hort. (ISHS) 802:331-336, 2008. .En website: http://www.actahort.org/books/802/802_43.htm
- TATSCH, J. D. ; BINDI, M. ; MORIONDO, M. A Preliminary Evaluation of the Cropsyst Model for Sugarcane in the Southeast of Brazil. In: BIND, M. I; BRANDANI, G.; DIBARI, C.; DESSI, A.; FERRISE, R.; MORIONDO, M.; TROMBI, G. (Org.). Impact of climate change on agricultural and natural ecosystems. Florença: Firenze University, 2009. p. 75-84.





USO DO NDVI PARA MONITORAMENTO DE REBOLEIRA: ESTUDO DE CASO EM UM CANAVIAL PAULISTA

A.M.X. Fiorentin¹, G.D. Scarpinella², R.B. Miranda¹, F.F. Mauad¹

(1) Universidade de São Paulo, USP, Avenida Trabalhador São-Carlense, 400, 13566-590, São Carlos, SP, ailton.fiorentin@gmail.com, eng.renato.miranda@gmail.com, mauadffm@sc.usp.br

(2) Universidade Federal de São Carlos, UFSCar, Rodovia Washington Luís, Km 235, 13565-905, São Carlos, SP, 13565-905, gscarpinella@gmail.com

Resumo: O emprego de ferramentas de Sistema de Informação Geográfica – SIG – na agricultura tem sido cada vez mais constante, uma vez que estas auxiliam na resolução de problemas através de uma ótica e escala diferentes. No presente estudo, foi aplicada a técnica conhecida como *Normalized Difference Vegetation Index* – NDVI – em um talhão cultivado com cana-de-açúcar, no município de Bocaina (SP), onde consta uma mancha (reboleira) que foge ao padrão do restante da área. A partir da aquisição de 3 imagens Landsat 8, em períodos pluviométricos distintos (janeiro, abril e agosto de 2014) e a aplicação do NDVI à sequência mostram uma diferença na coloração da reboleira, diferente da área restante do talhão, caracterizada pelo estresse hídrico sofrido na época de seca. Tal diferença pode ser atribuída à geologia local ou característica edáfica específica de solo raso.

Palavras-chave: cana-de-açúcar, Sistema de Informações Geográficas, NDVI, reboleira, Bocaina.

USE OF NDVI FOR THE MONITORING OF REBOLEIRA: A CASE STUDY IN A SUGARCANE PLANTATION IN SÃO PAULO STATE

Abstract: The tools of Geographic Information System - GIS - have been constantly used in agriculture, as they help solve problems from different perspectives and scales. This paper reports on the application of the technique known as Normalized Difference Vegetation Index - NDVI - in a field cultivated with sugar cane in the municipality of Bocaina (SP), which contains a patch (“reboleira”) that escapes the standard of the rest of the area. Three Landsat 8 images acquired in different precipitation periods (January, April and August 2014) and NDVI showed a variation in the Reboleira coloration different from that of the remaining area of the field and characterized by the water stress suffered during the dry season. Such a difference can be attributed to the local geology or the specific edaphic characteristic of the shallow soil.

Keywords: sugarcane, Geographic Information System, NDVI, reboleira, Bocaina.

1. Introdução

Atualmente há um interesse crescente em agricultura de precisão e no desenvolvimento de ferramentas e sistemas para monitoramento. A intensificação de novas tecnologias na agricultura tem, cada dia mais, se mostrado predominante para garantir maiores produtividades. Portanto, monitorar e conhecer a dinâmica espaço-temporal da agricultura é uma questão estratégica, dado que o agronegócio brasileiro corresponde a aproximadamente 25% do PIB nacional (CENTRO DE ESTUDOS AVANÇADOS EM ECONOMIA APLICADA, 2014).

Segundo Coutinho *et al.* (2012), a importância estratégica dessas questões para o Brasil despertou o interesse em várias instituições nacionais, há quase duas décadas, no desenvolvimento de métodos e ferramentas de sensoriamento remoto e geoprocessamento, com o objetivo de viabilizar o mapeamento e monitoramento sistemático da atividade agrícola em toda a extensão do território nacional.

Além do país, pesquisadores de outras nacionalidades usaram o sensoriamento remoto para estimar parâmetros das culturas, como radiação fotossinteticamente ativa e índice de área foliar (BARET *et al.*, 1991), conteúdo de clorofila nas folhas (TUMBO *et al.*, 2002), cobertura do solo (BOISSARD *et al.*, 1992), acumulação total de matéria seca (TUCKER *et al.*, 1981), conteúdo de água (WAHEED *et al.*, 2006), produtividade (FISCHER *et al.*, 1993) e conteúdo de nitrogênio (SOLIE *et al.*, 2002), além de outras propriedades químicas da vegetação (FRASSON *et al.*, 2007).

Uma das ferramentas mais utilizadas para o monitoramento remoto e acompanhamento de safra, iniciou-se com Rouse *et al.* (1973). Trata-se do Índice de Vegetação da Diferença Normalizada (NDVI - *Normalized Difference Vegetation Index*). Neste trabalho, os pesquisadores correlacionaram duas bandas espectrais que melhor respondiam ao comportamento da vegetação, assim como a diminuição das influências da atmosfera e das variações sazonais do ângulo do Sol.

O NDVI é importante no estudo de vegetação, pois evidencia e caracteriza, com o auxílio de imagens de satélite, o vigor e a tipologia da vegetação de uma determinada área. O seu cálculo é realizado a partir da diferença entre as reflectâncias das bandas do infravermelho próximo (*Near-Infrared Reflectance* - NIR) com a banda do visível - vermelho (Red), dividido pela soma das reflectâncias dessas duas bandas, conforme apresentado na Equação 1 e Figura 1.

$$NDVI = \frac{NIR - RED}{NIR + RED} \quad (1)$$

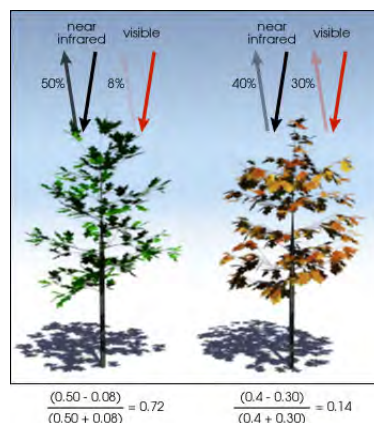


Figura 1. Representação das frações de luz para o cálculo do NDVI. Fonte: Earth Observatory (2014).

Como é possível observar através da Figura 1, a vegetação com maior vigor (à esquerda) absorve a maior parte da luz visível que recebeu e reflete uma grande parte da luz infravermelha. Já a vegetação mais senescente¹ e/ou esparsa (à direita) reflete a luz visível e menos luz no espectro infravermelho próximo. Sendo importante destacar que estes números são apenas ilustrativos.

O *raster* resultante da Equação 1 varia de -1 a 1, sendo que quanto maior o índice, maior a biomassa do alvo. E quanto menor o índice, menores (ou há a ausência) os alvos clorofilados.

O presente estudo traz como objetivo a investigação de um talhão de cana-de-açúcar em Bocaina/SP, através do emprego do NDVI, visando o diagnóstico da baixa produtividade de uma reboleira².

2. Materiais e Métodos

A área estudada se localiza no município de Bocaina, próximo ao centro geográfico do estado de São Paulo (Figura 2). A economia do município está assentada na lavoura predominantemente canavieira, com uma usina de açúcar e álcool, e na produção de Equipamentos de Proteção Individual (EPI), como luvas, aventais e outros, fabricados através de raspas de couro.

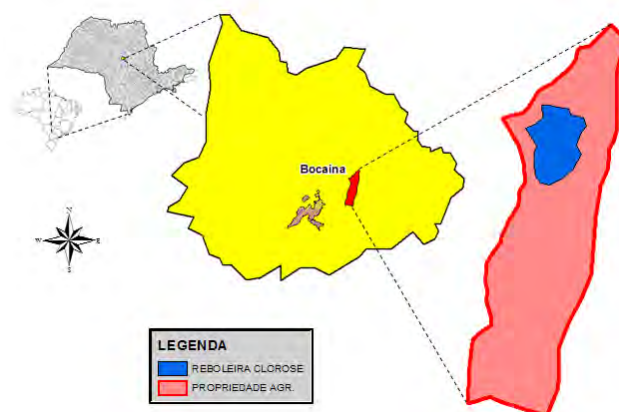


Figura 2. Localização da área em estudo.

1 “Nessa fase, as flores ou as inflorescências apresentam descoloração e os estames já estão murchos e escurecidos” (EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA - EMBRAPA, 2014).

2 “Área contínua com formato irregular maior que 600 m², no interior da qual a sobrevivência seja menor que 40%” (CELULOSE NIPO-BRASILEIRA - CENIBRA, 2014).

A base cartográfica foi constituída por imagens de satélite Landsat 8, coletadas em meses chuvosos (maior vigor das plantas) e seca (menor vigor), de forma a identificar estresses hídricos.

Inicialmente, foi identificada uma reboleira com variação de biomassa em um canavial da região de estudo. Tal ocorrência motivou uma investigação com o intuito de buscar resposta para tal mudança de padrão. Para tanto, buscou-se imagens recentes com datas que representassem variações de umidade do solo e precipitação. É sabido que o período chuvoso nesta região ocorre entre os meses de outubro e março, e o período de seca nos demais meses. Em uma pesquisa de imagens Landsat 8 (UNITED STATES GEOLOGICAL SURVEY - USGS, 2014), foram coletadas as imagens dos dias:

- d) Data do imageamento satélite Landsat 8 – 30.01.2014;
- e) Data do imageamento satélite Landsat 8 – 04.04.2014;
- f) Data do imageamento satélite Landsat 8 – 10.08.2014.

3. Resultados e Discussão

A partir das imagens coletadas da região de estudo, foi realizado o modelo NDVI como ferramenta para análise da variação de biomassa, como apresentado na Figura 3.

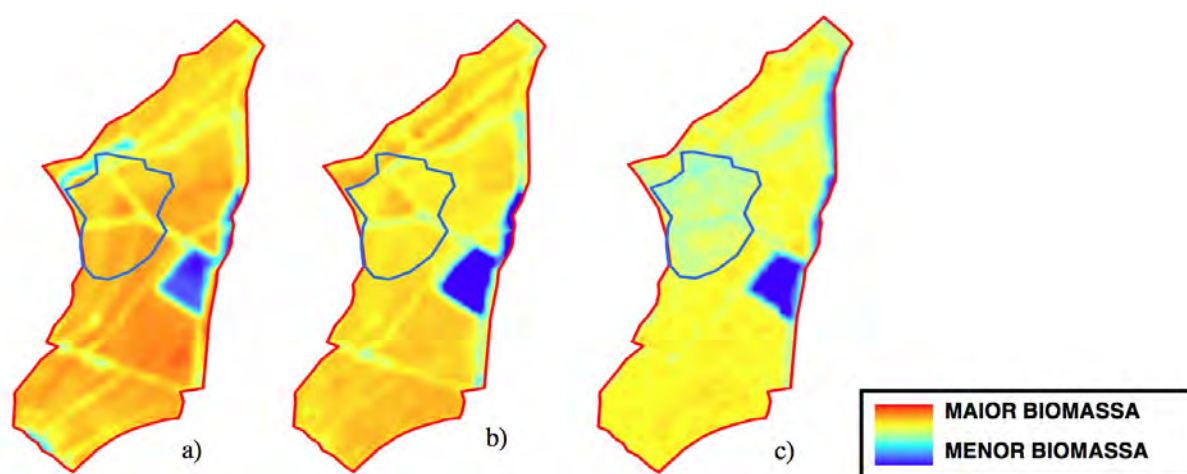


Figura 3. Área de estudo, com a combinação das bandas 6/5/4 em três diferentes datas: a) imagem do dia 30.01.2014, b) imagem do dia 04.04.2014 e c) imagem do dia 10.08.2014. Fonte: Elaborado pelos autores, a partir das imagens de USGS, 2014.

As datas para seleção das imagens foram determinadas a partir dos meses chuvosos por meio de uma estação hidrometeorológica localizada no município de Jaú.

A região em destaque na Figura 3 ilustra a variação de biomassa no período analisado. A variabilidade de biomassa é representada pela mudança de coloração entre o azul para o vermelho, sendo as cores quentes a representação de maior biomassa, enquanto que as cores frias representam a baixa biomassa da cultura.

A imagem “a” é datada de 30.01.2014, época em que a precipitação é mais acentuada; A imagem “b” representa a época de final do período chuvoso; A imagem “c” apresenta a região em período de seca. Fica clara, por diferença de coloração, que este trecho apresenta uma resposta diferente quanto à sua produção de biomassa. Tal fato demonstra ter havido um decréscimo de biomassa e aumento de vegetação senescente (folhas secas). Este decréscimo de biomassa pôde ser atestado através de observação direta em campo.

4. Conclusões

A aplicação da técnica NDVI mostrou-se interessante para a análise pretendida, apontando de forma clara a diferente resposta que a mancha estudada apresentou nos diferentes períodos de análise. Esta técnica é também uma alternativa para avaliação e tomada de decisão do manejo de áreas. Seu custo é reduzido, uma vez que a aquisição de imagens Landsat pode ser feita gratuitamente pela internet.

A partir dos resultados obtidos pelo NDVI e por observação direta no local analisado, pôde-se constatar que este problema é consequência de um estresse hídrico. Condições edáficas de um solo mais raso podem ser o resultante desta produtividade inferior detectada. Por tal característica, a umidade do solo apresenta-se mais susceptível às variações climáticas, interferindo diretamente na produtividade agrícola desta reboleira.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), à Universidade Federal de São Carlos

(UFSCar) e ao Núcleo de Hidrometria do Centro de Ciências da Engenharia Aplicada ao Meio Ambiente da Escola de Engenharia de São Carlos (USP).

Referências

- BARET, F.; GUYOT, G. Potentials and limits of vegetation indices for LAI and APAR assessment. *Remote Sensing of Environment*, v.35, p.161-173, 1991.
- BOISSARD, P.; POINTEL, J.G.; TRANCHEFORT, J. Estimation of the Ground Cover Ratio of a Wheat Canopy Using Radiometry. *Intern. Journal Remote Sensing*, v.13, n.9, p.1681-1692, 1992.
- CEPEA, Centro de Estudos Avançados em Economia Aplicada – ESALC/USP. 2014. Disponível em : <http://www.cepea.esalq.usp.br/comunicacao/Cepea_PIB_BR_dez13.pdf>. Acesso em : 30 ago. 2014 .
- COUTINHO, A.C. et al. Avaliação de metodologia para o mapeamento e monitoramento da agricultura brasileira. *Anais 4º Simpósio de Geotecnologias no Pantanal*, Bonito, MS, Embrapa Informática Agropecuária/INPE, p. 364 -372. 2012.
- EARTH OBSERVATORY. Representação das frações de luz - NDVI. 2014. Disponível em: <http://earthobservatory.nasa.gov/Features/MeasuringVegetation/measuring_vegetation_2.php>. Acesso em: 31 ago. 2014.
- EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA - EMBRAPA. Glossário. Agência Embrapa de Informação Tecnológica. 2014. Disponível em: <http://www.agencia.cnptia.embrapa.br/gestor/especies_arboreas_brasileiras/arvore/CONT000g08hphpk02wx5ok026zxp7c9wrkm.html>. Acesso em: 30 ago. 2014.
- FISHER, R.A.; HOWE, G.N.; IBRAHIM, Z. Irrigated Spring Wheat and Timing and Amount of Nitrogen Fertilizer. I. Grain Yield and Protein Content. *Field Crops Research*, v.33 p.37-56, 1993.
- FRASSON, F. R. et al. Quantificação de falhas de plantio em cana-de-açúcar utilizando um sensor ótico ativo. *Anais XIII Simp. Bras. de Sensoriamento Remoto*, Florianópolis, p. 197-203. 2007.
- ROUSE, J.W.; HAAS, R.H.; SCHELL, J.A.; DEERING, D.W. Monitoring vegetation systems in the great plains with ERTS. In: *Earth Resources Technology Satellite-1 Symposium*, 3., Washington, D. C., Proceedings. NASA, Goddard Space Flight Center, 1973. v. 1, p. 09-317.
- SOLIE, J.B.; STONE, M.L.; RAUN, W.R.; JOHNSON, G.V.; FREEMAN, K.; MULLEN, R.; NEEDHAM, D.E.; REED, S.; WASHMON, C.N. Real-time sensing and N fertilization with a field scale GreenSeeker applicator. In: *7th International Conference on Precision Agriculture*, Anais, Minneapolis, MN, 2002.
- TUCKER, C.J.; HOLBEN, B.N.; ELGIN Jr., J.H.; McMurtrey, J.E. Remote Sensing of Total Dry-Matter Accumulation in Winter Wheat. *Remote Sensing of Environment*, v.11, p.171-189, 1981.
- TUMBO, S.D.; Wagner, D.G.; Heinemann, P.H. Hyperspectral characteristics of corn plants under different chlorophyll levels. *Transactions of the ASAE*. v.45, n.3, p. 815-823, 2002.
- UNITED STATES GEOLOGICAL SURVEY - USGS. Imagens Landsat 8 do local de estudo. 2014. Disponível em: <<http://landsat.usgs.gov/>>. Acesso em: 15 ago. 2014.
- WAHEED, T.; BONNELL, R.B.; PRASCHER, S.O.; PAULET, E. Measuring performance in precision agriculture: CART – A decision tree approach. *Agricultural Water Management*. Paper No. 2209, 13p. 2006.



MÉTODO PARA VISUALIZAÇÃO DE IMAGENS TOMOGRÁFICAS DE ALTA RESOLUÇÃO DE AMOSTRAS DE SOLO BASEADO EM ALGORITMOS PARALELOS

M.F.L. Pereira¹, J.M.G. Beraldo², P.E. Cruvinel³

- (1) Universidade Federal de Mato Grosso, UFMT, Avenida Fernando Corrêa da Costa, 2367, 78060-900, Cuiabá, MT, mauricio@ic.ufmt.br
(2) Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de São Paulo, IFSP, Rua Pedro Vicente, 625, 01109-010, São Paulo, SP, jmgeraldo@ifsp.edu.br
(3) Embrapa Instrumentação, Rua XV de Novembro, 1452, 13560-970, São Carlos, SP, paulo.cruvinel@embrapa.br

Resumo: Este trabalho apresenta um método que viabiliza a reconstrução, visualização e análise de imagens tridimensionais (3D) de amostras de solos agrícolas, geradas a partir da técnica de tomografia de alta resolução. O objetivo do trabalho foi permitir a extração de informações desses objetos tridimensionais e inferir sobre características do solo, através das ferramentas de visualização. Devido ao grande volume de imagens e informação envolvidas exploram-se arquiteturas paralelas que possibilitam o processamento de grande quantidade de dados. Na validação do método utilizou-se amostras de campo coletadas em dois sistemas de manejo do solo. As amostras foram tomografadas utilizando-se o tomógrafo SkyScan modelo 1172, composto por um tubo de raios-X de microfoco com fonte de alta tensão de 100 kV. Para a reconstrução 3D foram utilizados algoritmos paralelos baseados na biblioteca MPI. Para a visualização foi utilizada a ferramenta Paraview, da Kitware, a qual permitiu a paralelização dos algoritmos. Neste contexto, utilizando tal estrutura foi possível fazer comparações entre amostras de solo de mata e sob sistema de plantio direto. Resultados mostram a possibilidade de se inferir sobre a diferença de porosidade encontrada nos diferentes sistemas de manejo.

Palavras-chave: porosidade do solo, modelagem 3D, microtomografia, algoritmos paralelos, física do solo.

METHOD FOR VIEWING ANALYSIS OF UNDEFORMED SOIL SAMPLES WITH HIGH RESOLUTION TOMOGRAPHY BASED ON PARALLEL ALGORITHMS

Abstract: This paper presents a method that enables the reconstruction, visualization and analysis of three-dimensional (3D) samples of agricultural soils, generated from a high-resolution tomographic technique. Its goal is to allow the extraction of information from these three-dimensional objects and infer on soil characteristics, through visualization tools. Due to the large volume of images and information involved parallel architectures were applied, enabling to process large amount of data. To validate the method we used field samples collected under two soil management systems. Soil samples were scanned using a SkyScan 1172 system, comprising of a 100 kV microfocus X-ray source. For 3D reconstruction, the parallel algorithms were based on the MPI library. For big data visualization it was used a tool named Kitware, which allows the algorithms parallelization. In this context, by using this structure it was possible to make comparisons between both sampled areas i.e., from forest soil and under no-tillage system. Results show the possibility of inferring about the difference of the porosity in the different management systems.

Keywords: soil porosity, 3D modelling, microtomography, parallel algorithms, soil physics.

1. Introdução

Muitas áreas de desenvolvimento têm enfrentado problemas com objetos que possuem grandes volumes de dados. Inúmeras vezes esses objetos estão relacionados a processos de simulação de larga escala, em outros casos, a sistemas equipados com sensores com capacidade de extrair muitos dados. Esses grandes volumes de dados criam dificuldades computacionais relacionadas ao gerenciamento da informação, acomodação na memória principal, armazenamento *off-line* em disco local e problemas relacionados largura de banda e latência para processamento dessas informações (MICHAEL COX; DAVID ELLSWORTH, 1997). Além disso, para entender o significado desses dados é necessário buscar novas formas de visualizá-los, fugindo-se das formas tradicionais (FRANKEL; REID, 2008).

A organização do método utiliza algoritmos paralelos de reconstrução 3D desenvolvidos por (PEREIRA, 2007). Os objetos utilizados para visualização demanda valores superiores a 1 gigabyte para seu armazenamento em disco. Tal característica cria problemas para o gerenciamento dos dados e para extração das informações. As-

sim na análise dos objetos reconstruídos utiliza-se um ambiente de visualização que também explora o poder do processamento paralelo das arquiteturas atuais. Esse ambiente permite além da visualização 3D, a extração de dados pontuais de amostras, visualização de cortes ou regiões e a visualização VOI (*Volume of Interest*) dessas amostras.

Atualmente, o desenvolvimento de técnicas avançadas de processamento de imagens, permite quantificar o volume de poros do solo e representar o objeto em três dimensões (PETH et al., 2008; TAINA; HECK; ELLIOT, 2008). Esta técnica pode tornar-se importante para avaliar a porosidade do solo, como um método alternativo, onde é possível a visualização em três dimensões, permitindo conhecer a dinâmica da rede de poros formada, assim como o desenvolvimento do sistema radicular das plantas.

Esse trabalho tem o objetivo de apresentar um método para extração de informações de objetos tridimensionais gerados a partir de um conjunto de imagens tomográficas de alta resolução obtidas a partir de amostras coletadas em campo sob dois sistemas de manejo do solo.

2. Materiais e Métodos

2.1. Reconstrução tridimensional através de algoritmos de processamento paralelo

A reconstrução tridimensional ocorre através da aplicação de um algoritmo de interpolação que produz planos intermediários virtuais entre planos reais. O método de reconstrução baseia-se no algoritmo de interpolação por B-Spline Wavelets (MINATEL, 2003) com o objetivo de tentar preservar as características reais de textura do solo. Devido a grande quantidade de pontos a serem interpolados, explora-se o processamento paralelo através do uso de MPI para dividir a carga de trabalho entre diversos processadores (PEREIRA, 2007).

2.2. Visualização tridimensional utilizando software Paraview

O Paraview é uma ferramenta *open-source*, multiplataforma, baseada na biblioteca VTK, desenvolvida pela Kitware. Ela é capaz de processar grandes volumes de dados, utilizando técnicas do processamento em arquitetura de alto desempenho (AYACHIT; OTHERS, 2012; CEDILNIK et al., 2006; FABIAN et al., 2011). Além de sua escalabilidade, a ferramenta possibilita estender suas funcionalidades criando-se novos filtros e métodos de renderização, utilizando-se de linguagem C/C++, Python ou Tcl. Assim, módulos desenvolvidos utilizando-se a biblioteca VTK podem ser acoplados a ferramenta. Ao compilar-se o código-fonte da ferramenta para ambiente Linux ou instalando-se a ferramenta, tem-se a opção de configuração para distribuição de processamento entre diferentes máquinas, o que acelera a *pipeline* de visualização. Para facilitar o uso da ferramenta alguns filtros fundamentais são disponibilizados, tais como *Threshold*, *Corte*, *Clipping* e *Plot Over Line*.

2.3. Descrição dos sistemas de Manejo de solo e amostragem de solo

Dois sistemas de manejo do solo foram selecionados para o estudo: Mata – caracterizada pela mata, no qual o solo não sofreu qualquer tipo de manejo; Plantio Direto de milho – área cultivada por 6 anos com duas culturas anuais, soja no verão e milho no inverno em sistema de semeadura direta.

Foram coletadas amostras indeformadas na camada superficial do solo (0,0-0,10 m) em cada sistema de manejo de solo, utilizando cilindros de PVC, com borda biselada, de 6,4 cm de altura, 3,7 cm de diâmetro interno e volume aproximado de 68,8 cm³.

Após a coleta, as amostras indeformadas de solo foram levadas ao Laboratório de Técnicas Nucleares “Silvio Crestana” na Embrapa Instrumentação localizada em São Carlos-SP. As imagens tomográficas foram obtidas utilizando um sistema de microtomografia de raios-X, modelo 1172 da SkyScan, composto por um tubo de raios-X de microfoco com fonte de alta tensão (100 kV), um porta-amostra com manipulador de precisão e um detector baseado em cintilador de óxido de gadolínio e câmera CCD com resolução de 10Mp (4000 x 2300 pixel) conectados a um computador para controle e aquisição das imagens.

3. Resultados e Discussão

Nesse trabalho, utilizou-se um máquina com processador Intel i5 de 2 núcleos e 4 threads, operando a 2,6 GHz, com 4 GB de memória RAM e disco SSD de 240 GB. No trabalho organizou-se um fluxo de informações tal qual apresenta a Figura 1. Inicialmente, escolhe-se um conjunto de planos de diferente profundidade e seleciona-se a quantidade de planos que serão inseridos entre os planos reais. Depois disso, aplica-se o algoritmo paralelo de reconstrução 3D nos planos escolhidos. Como resultado o algoritmo gera um arquivo no formato VTK que pode ser importado no Paraview. Dentro da ferramenta os dados são comprimidos utilizando-se o algoritmo ZLib, o que garante que ocupem menor espaço em disco.

Para analisar-se o potencial do método de análise de grandes volumes de dados, realizou-se um estudo de caso que visou analisar as características dos dois tipos de amostras de solo. Realizou-se a reconstrução de dois objetos a partir de amostras de solo denominados Mata (solo original) e Milho (solo sob plantio direto). O primeiro foi construído com 63 planos reais de dimensão 1316x1240 pixels e um plano virtual entre cada par de planos, gerando-se um objeto com 125 planos, que ocupou 1,8 GB de espaço em disco. O segundo objeto foi gerado com 62 planos reais de mesma dimensão e três planos virtuais entre cada par de planos, gerando-se um objeto com

245 planos, que ocupou 3,6 GB. Na máquina utilizada, a etapa de reconstrução paralela foi em média 2,23 vezes mais rápida do que o algoritmo sequencial. É interessante observar que a geração dos objetos demandam de 1,5 a 3 minutos para serem reconstruídas em algoritmos sequenciais. Os dois objetos gerados são apresentados respectivamente nas Figura 2(a) e Figura 2(b).

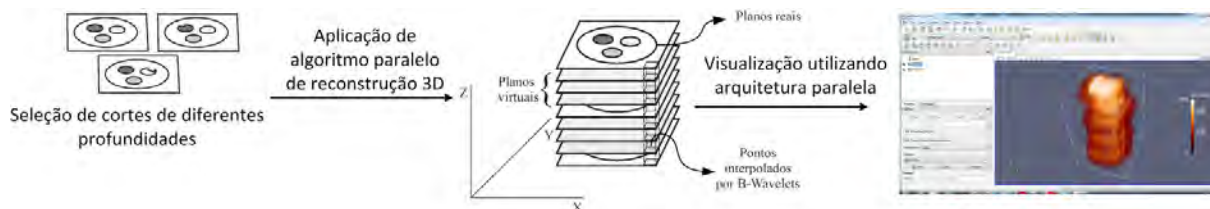


Figura 1. Fluxo de dados partindo das imagens tomográficas de alta resolução para criação e visualização de informações e extração de parâmetros.

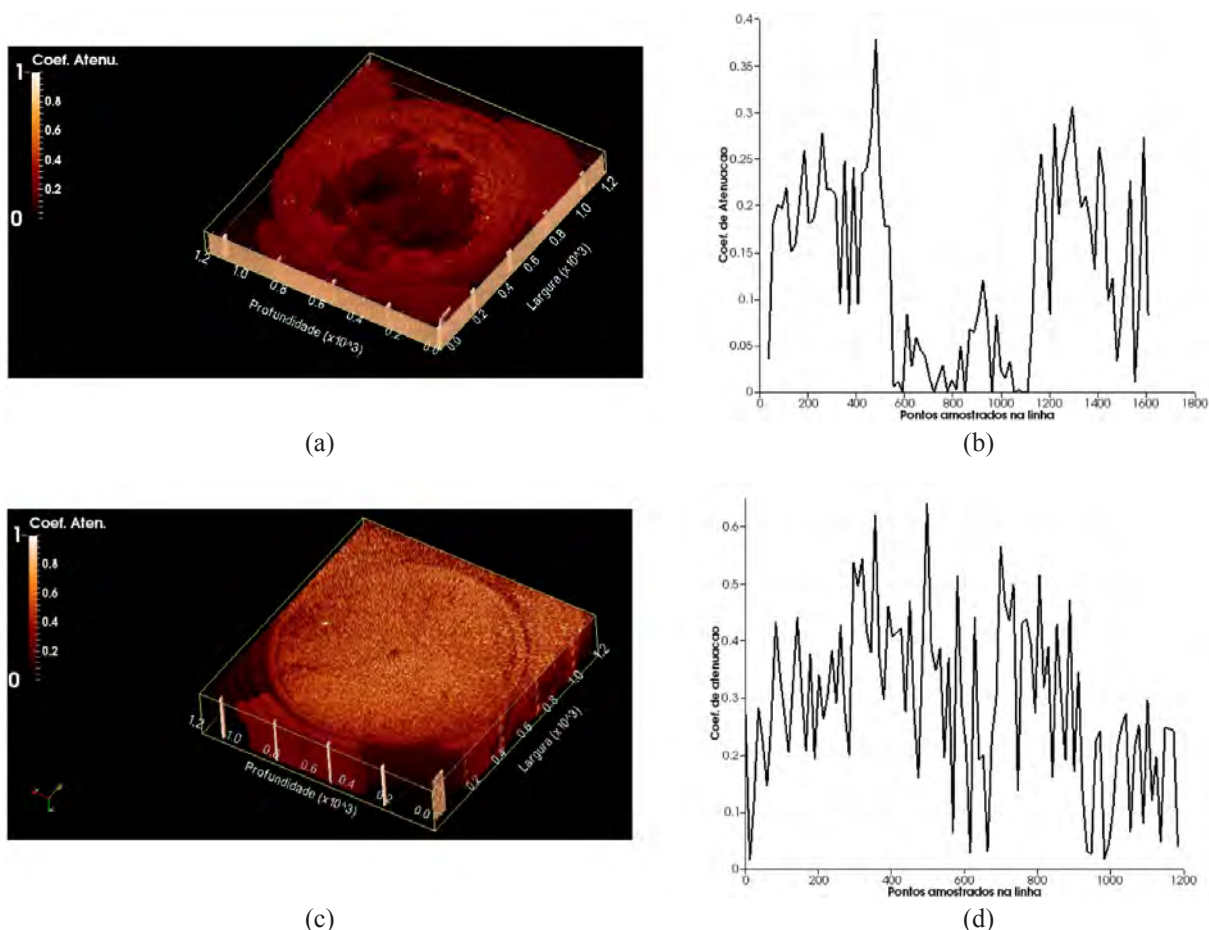


Figura 2. Imagens tridimensionais dos objetos 3D reconstruídos (a) Mata (b) Plantio direto; Gráfico do coeficiente de atenuação do solo no sistema com Mata (c) e Plantio Direto (d).

Ao observar as imagens tridimensionais dos sistemas de manejo de solo 3D reconstruídos, verifica-se visualmente uma maior presença de poros no solo sob mata em relação à área sob Plantio Direto de milho (Figura 2(a) e (b)). Na área sob mata há um predomínio de poros, que pode ser resultante da grande extensão, ramificação e atividade das raízes, assim como da atividade de microrganismos que podem promover a agregação do solo.

A análise do perfil do solo foi extraída utilizando-se a ferramenta *Plot Over Line* a qual permite ao usuário determinar na amostra 3D, que pontos gostaria de extrair medidas. Uma vez determinados o VOI, pode-se construir o gráfico dos coeficientes de atenuação do volume escolhido, como mostram as Figuras 2(c) e 2(d).

4. Conclusões

A técnica utilizada no processamento de imagens tomográficas de alta resolução foi útil para detectar as variações na porosidade do solo entre os sistemas de manejo de solo avaliados, além de possibilitar sua visualização tridimensional, os resultados podem contribuir para o conhecimento de como é formada o sistema da rede de poros do solo e entender como a estrutura do solo pode afetar a retenção de água influenciando a dinâmica da água no solo.

Os algoritmos paralelos agilizam o processo da análise uma vez reduzem o tempo geral necessário. Além disso, eles exploram os potenciais de processamento das arquiteturas *multicore* e placas gráficas.

Agradecimentos

Ao projeto em rede do MP3 densitometria e tomografia em Agricultura de Precisão, e à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pelo auxílio.

Referências

- AYACHIT, U.; OTHERS. The ParaView Guide: A Parallel Visualization ApplicationKitware Inc., 2012.
- CEDILNIK, A. et al. Remote large data visualization in the paraview frameworkProceedings of the 6th Eurographics conference on Parallel Graphics and Visualization. Anais...2006
- FABIAN, N. et al. The paraview coprocessing library: A scalable, general purpose in situ visualization libraryLarge Data Analysis and Visualization (LDAV), 2011 IEEE Symposium on. Anais...IEEE, 2011
- FRANKEL, F.; REID, R. Big data: Distilling meaning from data. Nature, v. 455, n. 7209, p. 30, 4 set. 2008.
- MICHAEL COX; DAVID ELLSWORTH. Managing Big Data for Scientific VisualizationACM Siggraph. Anais...1997
- MINATEL, E. R. Modelo computacional baseado em técnicas Wavelets para relacionar imagensdigitais obtidas em diferentes escalas e resoluções. São Carlos: Universidade de São Paulo, 2003.
- PEREIRA, M. F. L. Um modelo de reconstrução tomográfica 3D para amostras agrícolas com filtragem de Wiener em processamento paralelo. [s.l.] Universidade de São Paulo, 2007.
- PETH, S. et al. Three-dimensional quantification of intra-aggregate pore-space features using synchrotron-radiation-based microtomography. Soil Science Society of America Journal, v. 72, n. 4, p. 897–907, 2008.
- TAINA, I. A.; HECK, R. J.; ELLIOT, T. R. Application of X-ray computed tomography to soil science: A literature review. Canadian Journal of Soil Science, v. 88, n. 1, p. 1–19, 2008.



ANÁLISE PRELIMINAR DO USO DE ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO PRÓXIMO NA QUANTIFICAÇÃO DE SÓLIDOS SOLÚVEIS TOTAIS EM FRUTAS CÍTRICAS

S.Z. Hubinger¹, M.L. Simões¹, M.D. Ferreira¹

(1) Embrapa Instrumentação, Rua XV de Novembro, 1452, 13560-970, São Carlos, SP,
silviane.zanni@embrapa.br, marcelo.simoes@embrapa.br, marcos.david@embrapa.br

Resumo: A técnica de espectroscopia por reflexão no infravermelho próximo (sugere-se: NIRS) foi empregada com o método de regressão multivariado por mínimos quadrados parciais (PLS) para a determinação de sólidos solúveis totais (°Brix) em frutas cítricas inteiras (laranja Pera-Rio, Lima ácida Tahiti e lima-da-Pérsia). Foram coletados espectros no infravermelho em três pontos diferentes de 42 amostras dos três espécimes estudados. Os valores de referência para o teor de sólidos solúveis foram obtidos em refratômetro digital. Os dados espectrais foram centrados na média e pré-processados, obtendo-se suas derivadas de primeira ordem. Procedeu-se a análise dos dados em software Pirouette para a construção dos modelos de calibração com o algoritmo de regressão linear (PLS), sendo feita a calibração cruzada do modelo. O modelo obtido para laranjas Pera-Rio apresentou coeficiente de correlação (r) da calibração de 0,837, com erro padrão da calibração (SEC) de 0,747 °Brix, r da validação de 0,683 e erro padrão da validação (SEV) de 0,975 °Brix. O modelo para a lima ácida Tahiti apresentou r da calibração de 0,903, SEC de 0,284 °Brix, r da validação de 0,796 e SEV de 0,392 °Brix. Já o modelo para lima-da-pérsia teve r de calibração de 0,846, SEC de 0,397 °Brix, r de validação de 0,572 e SEV de 0,605 °Brix. Todos os modelos exprimiram resultados promissores, com a necessidade do aprofundamento dos estudos e melhorias na elaboração dos mesmos, sendo que o modelo obtido com as amostras de lima ácida Tahiti foi o mais satisfatório.

Palavras-chave: infravermelho próximo, sólidos solúveis, frutas cítricas, regressão multivariada.

PRELIMINARY ANALYSIS OF THE USE OF NEAR INFRARED SPECTROSCOPY IN THE QUANTIFICATION OF TOTAL SOLUBLE SOLIDS CONTENT IN CITRUS FRUITS

Abstract: Partial Least Square (PLS) multivariate calibration associated to Near Infrared Reflection Spectroscopy (NIRRS) was used to establish methods for determination of total soluble solids content (°Brix) in intact citrus fruits (orange cv. Pera-Rio, 'Tahiti' lime and Palestine lime). Spectras of three different points of the fruits were collected from 42 samples from the three species. The reference values for soluble solid content were determined using a digital refractometer. The spectra were centered in mean and pre-processed for obtaining the first derivative of the data. We proceeded the data analysis using Pirouette software for the construction of calibration models with linear PLS algorithm, and the cross validation of the calibration model. The model obtained for oranges cv. Pera-Rio presented a correlation coefficient (r) for calibration of 0.837, with a standard error of calibration (SEC) of 0.747 °Brix, r validation of 0.683 and standard error of validation (SEV) of 0.975 °Brix. The model for 'Tahiti' lime presented r calibration of 0.903, SEC of 0.284 °Brix, r validation of 0.796 and SEV of 0.392 °Brix. Already, the model for Palestine lime obtained r calibration of 0.846, SEC of 0.397 °Brix, r validation 0.572 and SEV of 0.605 °Brix. All models expressed promising results, needing deeper studies and improvements in their construction, and the model obtained with samples of 'Tahiti' lime was the most satisfying.

Keywords: near infrared, soluble solids content, citrus fruits, PLS regression.

1. Introdução

O sabor da fruta é a combinação de várias substâncias e, dentre os diversos componentes da fruta, os sólidos solúveis totais desempenham um papel primordial para a sua qualidade, devido à influência nas propriedades físicas, químicas, biológicas e organolépticas da fruta (COSTA et al, 2004). Os sólidos solúveis são os compostos que se encontram dissolvidos na água que compõe a fruta. Em sua grande parte, são representados pelos açúcares contidos em sucos e polpas vegetais, assim sua medida referencia o teor de açúcar na fruta e é expresso em "°Brix". O teor dos sólidos solúveis nos frutos é muito importante, pois quanto maior for sua presença, menor será a quantidade de açúcar a ser adicionada aos frutos quando processados pela indústria, o que diminui o custo de produção e aumentando a qualidade do produto (ARAÚJO, 2001; SILVA, 2000).

O método mais utilizado na determinação dos sólidos solúveis de diversos tipos de amostras se dá pela medida do índice de refração, que estima a quantidade dos solúveis pela diminuição da velocidade da luz quando esta atravessa a amostra (INSTITUTO ADOLFO LUTZ, 2008). Porém esta determinação exige a extração do

suco ou da polpa da fruta. Um método não destrutivo capaz de determinar a qualidade interna de um fruto poderia auxiliar no acompanhamento das propriedades sem a necessidade de se descartar o fruto, permitindo avanços em estudos relacionados à pós-colheita do vegetal.

A Espectroscopia de Infravermelho Próximo (NIRS) vem se apresentando como uma técnica promissora e rápida na avaliação das características internas para vários frutos (BETEMPS et al., 2011). A espectroscopia explora a interação da radiação eletromagnética, com comprimento de onda na região entre 800 e 2500, nm com a amostra, obtendo-se um espectro com a medida da energia absorvida pelas moléculas (OSBORNE, 2006).

Assim, considerando a necessidade do desenvolvimento de métodos mais recentes para análises do teor de açúcares em frutas íntegras, o presente estudo teve como objetivo analisar a viabilidade e desempenho do uso de NIRS para quantificar o teor de açúcares presentes internamente às frutas cítricas (laranja Pera-Rio, lima ácida Tahiti e lima-da-Pérsia), sem a necessidade de destruição das mesmas.

2. Materiais e Métodos

Neste estudo, foram utilizadas três frutos do gênero *Citrus*: *Citrus sinensis* (Laranja, variedade Pera-Rio), *Citrus latifolia* (Lima ácida, variedade Tahiti) e *Citrus limettoides* (Lima-da-Pérsia). Os frutos foram adquiridos em mercado local, selecionados para ausência de defeitos externos e mantidos a temperatura ambiente (24 °C) e UR superior a 80%, durante o período de análise. Grupos de 42 amostras de cada um das três espécies estudadas foram analisadas por reflectância em espectrômetro de infravermelho próximo comercial, marca Perkin Elmer, modelo Spectrum 100N. Foram tomados 32 espectros, com resolução de 16 cm⁻¹, de três diferentes pontos aleatórios das frutas. Imediatamente após a medição espectroscópica, extraiu-se individualmente o suco dos frutos, e os valores de referência para sólidos solúveis foram obtidos a 25 °C em refratômetro digital de bancada, marca Atago, modelo RX-5000α-Plus.

A partir dos dados obtidos, utilizou-se o software Pirouette para estabelecer modelos de calibração, com validação cruzada (*cross validation*), relacionando os dados espectrais com os valores químicos obtidos pela análise de referência (refratometria), através do uso do modelo de regressão linear PLS (Mínimos Quadrados Parciais). O desempenho dos modelos de calibração foram avaliados pelos erros padrões de calibração e validação (SEC e SEV, respectivamente) e pelo coeficiente de correlação (*r*) entre os valores de referência e as estimativas do modelo (LI et al., 1996). A escolha do número de fatores para compor os modelos foi embasada pela porcentagem da variância dos dados espectrais explicada.

3. Resultados e Discussão

Os espectros obtidos passaram primeiramente por um pré-tratamento matemático. O pré-tratamento escolhido foi a derivada de primeira ordem, com o objetivo de reduzir a influência da variação de espalhamento de luz. Transformações derivadas dos espectros também visam recolher informação adicional do espectro original, evitando interferência de bandas que se sobrepõem quando vários componentes são medidos simultaneamente (HRUSCHKA, 2007). A Figura 1 mostra espectros de laranjas inteiras antes e depois de transformação da primeira derivada. O registro dos espectros originais tem amplas faixas de absorção sobrepostas e a primeira derivada facilita a separação destas bandas.

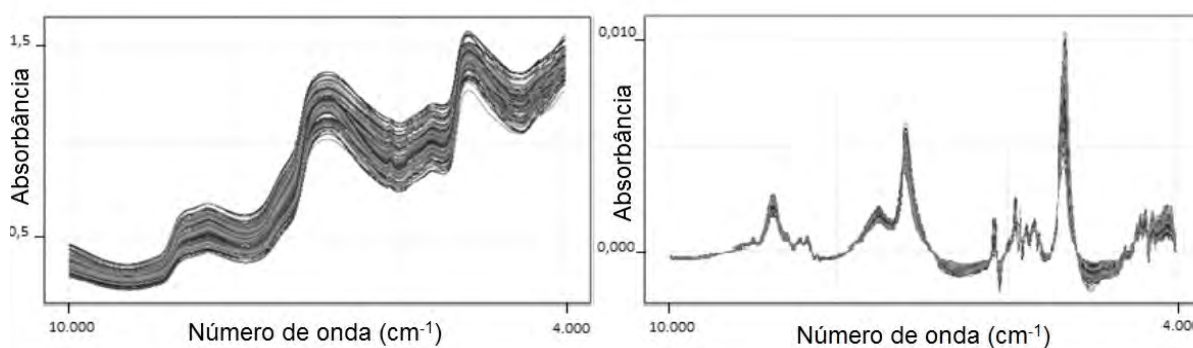


Figura 1. A) Espectros de infravermelho próximo obtidos pela leitura de laranjas variedade Pera-Rio inteiras; B) Espectros das laranjas após sofrerem transformação pela derivada de primeira ordem.

Para a construção do modelo de calibração que relacionou os espectros dos frutos com os resultados obtidos para o teor de sólidos solúveis, utilizou-se o método de regressão multivariado por mínimos quadrados parciais (PLS), método de regressão bilinear capaz de aproximar os dados de entrada multivariada em alguns fatores PLS. Um importante parâmetro do algoritmo PLS é o número de fatores que estão incluídos no modelo de calibração. Utilizando-se poucos fatores, pode-se deixar importante parte da estrutura dos espectros não modelada, enquanto que o uso de muitos fatores evidencia o ruído das medições, produzindo um modelo pouco robusto, que se ajustará somente para as amostras utilizadas na calibração (LI et al., 1996). A Tabela 1 traz os dados mais relevantes obtidos nos modelos.

Tabela 1. Resultados dos modelos PLS para determinação de sólidos solúveis totais em frutas cítricas por espectroscopia de infravermelho próximo.

	Número de fatores	% Variância explicada	<i>r</i> calibração	SEC (°Brix)	<i>r</i> validação	SEV (°Brix)
Laranja Pera-Rio	7	98,6	0,837	0,747	0,683	0,975
Lima ácida Tahiti	7	98,3	0,903	0,284	0,796	0,392
Lima-da-Pérsia	9	98,2	0,846	0,397	0,572	0,605

SEC: Erro padrão da calibração; SEV: Erro padrão da validação; *r*: coeficiente de correlação.

Os valores de sólidos solúveis totais obtidos para o grupo de amostras de laranjas (var. Pera-Rio) variaram entre 6,35 e 11,99 °Brix. Foram escolhidos sete fatores como o número ideal para compor o modelo de previsão do teor de sólidos solúveis, explicando 98,55% da variância dos dados espectrais. O coeficiente de correlação entre os espectros e as medidas de referência, obtido na calibração (*r* calibração), foi de 0,837, com erro padrão da calibração (SEC) de 0,747 °Brix. Já na validação cruzada (*cross validation*), o coeficiente de correlação entre os dados (*r* validação) foi de 0,683 e erro padrão (SEV) de 0,975 °Brix.

Para o grupo de amostras de lima ácida variedade Tahiti, os valores de sólidos solúveis totais variaram entre 7,60 e 9,83 °Brix. Para compor o modelo de regressão linear, foram escolhidos sete fatores, que explicaram 98,25% da variância dos dados espectrais. A calibração apresentou coeficiente de correlação de 0,903 e SEC de 0,284 °Brix. A validação Cruzada apresentou coeficiente de correlação de 0,796 entre os dados e SEV de 0,392 °Brix.

As amostras de lima-da-Pérsia tiveram variação no valor de sólidos solúveis totais entre 6,26 e 9,78 °Brix. Foram escolhidos nove fatores para compor o modelo de regressão linear, explicando 98,16% da variância dos dados espectrais. A calibração apresentou coeficiente de correlação de 0,846 com os valores das medidas por refratometria e SEC de 0,397 °Brix. A validação cruzada apresentou coeficiente de correlação de 0,572 entre os dados e SEV de 0,605 °Brix.

Segundo os dados obtidos, o melhor modelo de determinação de sólidos solúveis totais por NIRS foi o elaborado com amostras de lima ácida Tahiti, apresentando um excelente valor de coeficiente de correlação na calibração (*r* > 0,9) e baixos valores de SEC e SEV, o que diminui o erro da previsão das amostras. O modelo obtido para as amostras de laranja apresentou valor de *r* calibração favorável (acima de 0,8), porém os valores de SEV e SEC se mostraram muito elevados para o teor dos sólidos solúveis nas frutas. Já o modelo para limas-da-Pérsia, apresentou valor de *r* da calibração favorável (acima de 0,8), com valores de SEC e SEV não tão altos, porém o *r* da validação foi muito baixa (0,572). Todos os modelos devem passar por melhoramentos com aumento da população de amostras, diferentes pré-tratamentos dos dados espectrais e validação externa com obtenção dos valores dos erros de predição dos modelos.

4. Conclusões

A espectroscopia de infravermelho próximo combinada com calibração multivariada mostrou-se uma técnica fácil, não destrutiva e rápida para a determinação de sólidos solúveis totais em frutas cítricas. O algoritmo PLS baseado nos dados espectrais permitiu a análise quantitativa de sólidos solúveis nas frutas, produzindo modelos capazes de correlacionar os valores obtidos pelo método de referência com os espectros. O modelo PLS obtido pela análise das amostras de lima ácida Tahiti apresentou os melhores resultados. Os demais modelos exigirão maior aprofundamento nas técnicas de pré-tratamento dos espectros e a avaliação da necessidade de se retirar do modelo faixas espectrais que possam não estar relacionadas à variável em estudo. Assim, esta técnica se mostrou muito promissora e, a partir deste trabalho, pretende-se aumentar a população amostral, para criar modelos mais robustos e que contemplem uma ampla faixa de valores de sólidos solúveis nas amostras.

Agradecimentos

À Fapesp Projeto 2013/23479-0 pelo apoio financeiro.

Referências

- ARAÚJO, J. L. Propriedades termofísicas da polpa do cupuaçu. 2001. 85f. Dissertação (Mestrado em Produção Vegetal) - Universidade Federal da Paraíba, Campina Grande, 2001.
- BETEMPS, D. L.; FACHINELLO, J. C.; GALARÇA, S. P. Espectroscopia do visível e infravermelho próximos (UV-NIR) na avaliação da qualidade de mangas Tommy Atkins. Revista Brasileira de Fruticultura, v. E, p. 306-313, 2011.
- COSTA, W. S.; SUASSUNA FILHO, J.; MATA, M. E. R. M. C.; QUEIROZ, A. J. Influência da concentração de sólidos solúveis totais no sinal fotoacústico de polpa de manga. Revista Brasileira de Produtos Agroindustriais, v. 6, n. 2, p. 141-147, 2004.
- HRUSCHKA, W. R. Spectral Reconstruction. In: Handbook of near-infrared analysis; Burns, D. A., Ciurczak, E. W., Eds.; Marcel Dekker. 3 ed. New York: CRC Press, 2007. 816 p.
- INSTITUTO ADOLFO LUTZ. Métodos físico-químicos para análise de alimentos. 4 ed. São Paulo: Instituto Adolfo Lutz, 2008. 1020 p.

- LI, W.; GOOVAERTS, P.; MEURENS, M. Análise de Laranja Sucos por Near-IR. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, v. 44, n. 8, p. 2252-2259, 1996.
- OSBORNE, B. G. *Near infrared spectroscopy in food analysis*. New York: Wiley, 2006, p.1-14.
- SILVA, L. D.; COSTA, R. C.; SUASSUNA FILHO, J.; CARVALHO, L. H. Espectroscopia fotoacústica de alguns polímeros na região do espectro. *Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada*, 26., 2003, Caxambu, Resumo... UFMG/ENFMC, 2003. v.1, p. 243.



APLICAÇÃO DE SEQUÊNCIAS DE PULSOS SSFP COM ALTERNÂNCIA DE FASE PARA AVALIAÇÃO QUALITATIVA DE ÓLEO EM SEMENTES

T. Monaretto¹, F.D. Andrade², T.B. Moraes³, L.A. Colnago²

- (1) Instituto de Química de São Carlos, IQSC/USP, Avenida Trabalhador São-Carlense, 400, 13566-590, São Carlos, SP, tatiana.monaretto@gmail.com
(2) Embrapa Instrumentação, XV de novembro, 1452, 13566-590, São Carlos, SP, fabianadiuk@yahoo.com.br, luiz.colnago@embrapa.br
(3) Instituto de Física de São Carlos, IFSC/USP, Avenida Trabalhador São-Carlense, 400, 13566-590, São Carlos, SP, tiagobuemoraes@gmail.com

Resumo: óleos provenientes de sementes oleaginosas geneticamente modificadas tem sido uma alternativa para aumentar a qualidade dos óleos utilizados em aplicações alimentícias e em biocombustíveis. Os métodos analíticos muitas vezes utilizados para análises dessas sementes geneticamente modificadas são demorados e trabalhosos. Neste trabalho, propõe-se a utilização de uma nova técnica rápida de RMN de baixa resolução, CPMG_{90y-y'}. Esse novo método pode determinar tanto a quantidade quanto a qualidade do óleo das sementes. Isso é muito importante para o programa de melhoramento genético e controle de qualidade industrial onde a velocidade de obtenção de informações é crucial para a eficiência do processo.

Palavras-chave: estado estacionário de precessão livre, RMN, sementes.

APPLICATION OF SSFP PULSE SEQUENCE WITH PHASE ALTERNATION FOR QUALITATIVE EVALUATION IN OILSEEDS

Abstract: oils derived from genetically modified oilseeds have been an alternative to increase the quality of the oils used in food applications and biofuels. The analytical methods often used for analyzes of these genetically modified seeds are laborious and time consuming. This work proposes the use a new rapid technique for low-resolution NMR analysis using steady state free precession method with phase alternation called CPMG_{90y-y'}. This sequence can be use for quantitative and qualitative analysis of oilseeds. Therefore, this method can be very important for the breeding program and industrial quality control, where rapid analyses are crucial for the processes.

Keywords: steady state free precession, NMR, seeds.

1. Introdução

A crescente busca das indústrias alimentícias e de biocombustíveis por óleos vegetais de alta qualidade vem impulsionando pesquisas voltadas ao melhoramento genético das sementes de oleaginosas. A indústria alimentícia tem buscado óleos estáveis e funcionais, sem ácidos graxos *trans*, associados às doenças cardiovasculares. Estas indústrias também procuram por oleaginosas com alta concentração de ácido esteárico, para substituição da margarina e manteiga hidrogenada (PRESTES, COLNAGO, *et al.*, 2007). Ácidos graxos modificados também são uma alternativa para produção de biodiesel de alta qualidade. As propriedades do biodiesel como: capacidade de ignição, calor de combustão, estabilidade oxidativa, viscosidade e a lubrificação são dependentes das características dos ácidos graxos presentes nas sementes oleaginosas. Os ácidos graxos poli-insaturados são mais instáveis do que os monoinsaturados e saturados. Enquanto os saturados apresentam alta viscosidade e tendência em solidificar no frio.

Técnicas analíticas instrumentais utilizadas para determinação da qualidade dos ácidos graxos são baseadas em cromatografia gasosa (CG), espectroscopia de infravermelho (IV) e ressonância magnética nuclear de alta resolução (RMN-AR) do ¹H e ¹³C. Porém, estas técnicas são trabalhosas, demandam muito tempo e destroem a amostra. Além disso, um programa de melhoramento genético demanda um grande número de análises (PRESTES, COLNAGO, *et al.*, 2007). Alternativamente, a RMN de baixa resolução (RMN-BR) tem se tornado uma ferramenta robusta, rápida e de melhor custo/benefício para análises de alimentos. As análises são baseadas, principalmente, no tempo de relaxação transversal (T₂) utilizando a sequência Carr-Purcell-Meiboom-Gill (CPMG) para análises quantitativas e qualitativas dos ácidos graxos em sementes intactas. (PRESTES, COLNAGO, *et al.*, 2007).

Recentemente, técnicas que utilizam menor potência vêm sendo desenvolvidas para análises *online* rápidas, dentre elas a CPMG₉₀ (trem de pulsos de 90°) e a técnicas do estado estacionário como *continuous wave free*

precession (CWFP) e *Carr-Purcell continuous wave free precession* (CP-CWFP). Estes métodos vêm sendo amplamente empregada em análises de alimentos como óleos e gorduras, sementes, frutas e produtos industrializados, tanto no modo estático (*offline*) quanto no modo *online*.

1.1. Estado estacionário

O método CWFP, uma condição especial do *steady state free precession* (SSFP), foi primeiramente apresentado por Azeredo e colaboradores (2000). Esta técnica é composta por um trem de pulsos de $\pi/2_x$ espaçados por um $\tau < T_2^*$. O comportamento da magnetização frente à aplicação de uma sequência de pulsos idênticos e com igual espaçamento entre eles foi descrito por Ernest e Anderson (1966) através de expressões analíticas, derivadas da equação de Bloch (equações 1-4). Estas equações descrevem um conjunto de isocromatas no estado estacionário (EE) com frequência angular ω_0 onde a componente M_{xy}^- representa a magnetização antes de cada pulso, denominada eco. A componente M_{xy}^+ da magnetização é denominada de FID, e é obtida após a aplicação de um pulso α ($\alpha =$ ângulo de rotação). (ERNEST e ANDERSON, 1966).

$$M_x^- = M_0(1-E_1)[E_2 \sin \alpha \cos \psi]/D \quad (1)$$

$$M_y^- = M_0(1-E_1)[E_2 \sin \alpha \sin \psi - E_2^2 \sin \alpha]/D \quad (2)$$

$$M_z^- = M_0(1-E_1)[1 - E_2 \cos \psi - E_2 \cos \alpha (\cos \psi - E_2)]/D \quad (3)$$

$$D = (1 - E_1 \cos \alpha)(1 - E_2 \cos \psi) - (E_1 \cos \alpha)(E_2 - \cos \psi)E_2 \quad (4)$$

Nas equações descritas acima, $\psi = (\omega - \omega_0)\tau$ representa o ângulo de precessão das isocromatas, ω_0 é a frequência angular de precessão, M_0 a magnetização no equilíbrio térmico, $E_1 = \exp(-\tau/T_1)$, $E_2 = \exp(-\tau/T_2)$, τ o tempo entre os pulsos e T_1 e T_2 . (ERNEST e ANDERSON, 1966)

Venâncio e colaboradores (2005) também demonstram que a sequência CWFP pode ser usada para medida simultânea dos tempos de relaxação T_1 e T_2 em um único experimento, com mesma duração da sequência CPMG (VENÂNCIO, ENGELSBERG, *et al.*, 2005). No experimento CWFP a magnetização decresce exponencialmente até atingir um EE conforme equação 5. Este decaimento nos fornece o T^* . Por meio deste e da amplitude da magnetização no EE é possível determinar os tempos de relaxação, equações 6 e 7.

$$M(\tau) = M_0 \exp(-\tau/T^*) \quad (5)$$

$$T^* = 2T_1T_2/(T_1 + T_2) \quad (6)$$

$$[(M_x^\pm)^2 + (M_y^\pm)^2]^{1/2} = M_0T_2/(T_1 + T_2) = M_{EE} \quad (7)$$

Rearranjado as equações acima:

$$T_1 = (T^*(\pi/2)/2)/M_{EE}/M_0 \quad (8)$$

$$T_2 = (T^*(\pi/2)/2)/(1 - (M_{EE}/M_0)) \quad (9)$$

Entretanto, quando T_1 e T_2 da amostra são parecidos, a medida de relaxação por CWFP é muito sensível a ruídos devido à pequena diferença de amplitude entre os sinais do estado *quasi*-estacionário (*EQE*) e *EE*. Para resolver esse problema, Andrade e colaboradores (2011) introduziram uma sequência denominada *Carr-Purcell-continuous wave free precession* (CP-CWFP). O sinal gerado por CP-CWFP apresenta uma grande diferença de amplitude entre os estados *EQE* e *EE*, permitindo um melhor ajuste da curva de T^* para amostras com $T_1 \sim T_2$. (ANDRADE, NETTO e COLNAGO, 2011)

Porém, tanto a CWFP quanto a CP-CWFP têm como principal desvantagem a necessidade do deslocamento da frequência de *offset*, de acordo com o inverso do valor do tempo entre os pulsos (τ). Assim, erros no cálculo da frequência de *offset* podem agregar erros na medida dos tempos de relaxação. Portanto, passou-se a investigar o uso de sequências de pulsos tipo SSFP, com alternância de fase entre os pulsos, as quais não necessitam deslocar a frequências de *offset*. Neste trabalho está sendo estudada a sequência CPMG_{90y-y} para análise de sementes oleaginosas. Os resultados obtidos com esta sequência em estudo foram comparados com os obtidos pela sequência convencional CPMG₉₀.

2. Materiais e Métodos

O equipamento utilizado para as análises foi um espectrômetro Minispec mq-20 da Bruker, com um magneto de 0,5 T e 19,9 MHz para o ^1H , com *probe* de 10 mm com variação de temperatura de -100 a 150°C. As amostras utilizadas foram sementes intactas de soja, amendoim, macaúba, macadâmia, pinhão manso, mamona e linhaça.

As sequências de pulsos utilizadas foram: CPMG₉₀, composta por um pulso de $\pi/2$ em x' espaçado por $\tau/2$ e seguido de um trem de pulsos de $\pi/2$ em y' espaçados por τ (Figura 1A) e CPMG_{90y-y'} com características próximas a CPMG₉₀, porém o trem de pulso é com inversão de fase em y' e $-y'$ e o $\tau < T_2^*$ (Figura 1B).

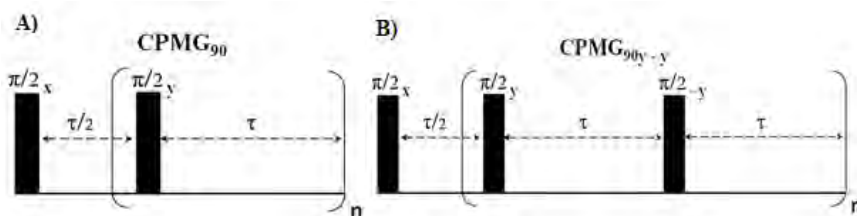


Figura 1. Sequências de pulsos: A) CPMG₉₀ e B) CPMG_{90y-y'}.

3. Resultados e Discussão

Nas sementes oleaginosas encontramos dois conjuntos principais de óleos que são caracterizados por apresentarem diferentes viscosidades. A viscosidade depende do tamanho das cadeias de carbono e do número de insaturações presente. Portanto, como a viscosidade dos óleos está inversamente relacionada com os valores de T_2 , foi necessário aplicar um ajuste de curva biexponencial para realizar o tratamento dos dados. Na Figura 2 (A) e (B) são apresentados os sinais obtidos com as sequências CPMG₉₀ e CPMG_{90y-y'}, respectivamente, para análise do óleo das sementes de macadâmia, linhaça, macaúba, soja, amendoim, pinhão manso e mamona.

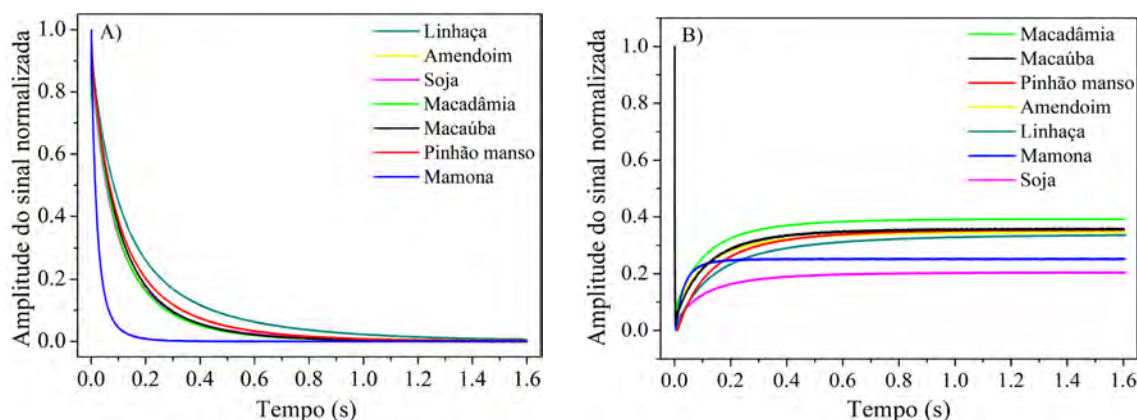


Figura 2. Sinais experimentais obtidos para as sequências: A) CPMG₉₀ e B) CPMG_{90y-y'} para as sementes de linhaça, macadâmia, amendoim, macaúba, soja, pinhão manso e mamona.

Na técnica CPMG₉₀, Figura 2 (A), se observa que os decaimentos dos sinais (T_2) de óleos com diferentes viscosidades. A semente de mamona apresentou o decaimento mais rápido. Isso é decorrente de seu óleo ser composto por $\sim 80\%$ do ácido ricinoléico, que é um ácido graxo viscoso de cadeia longa monoinsaturada e ainda apresenta uma hidroxila no décimo segundo carbono, o que aumenta ainda mais sua viscosidade. Já as sementes de linhaça apresentaram o decaimento mais longo, devido seu óleo ter $\sim 50\%$ do ácido linolênico, um ácido poli-insaturado com baixa viscosidade (PRESTES, COLNAGO, *et al.*, 2007). Portanto, quanto mais viscoso o óleo, mais rápido o decaimento do sinal. As outras sementes: amendoim, soja, macadâmia, macaúba e pinhão manso, apresentam viscosidades muito próximas, desta forma o decaimento dos sinais para estas foram similares, tornando difícil a distinção entre as sementes.

Utilizando a sequência CPMG_{90y-y'} também é possível determinar a viscosidade do óleo presente nas sementes fazendo o cálculo de T_2 , utilizando a equação 9 e os valores de T^* e as amplitudes do EE (M_{EE}) e do equilíbrio térmico (M_0) (Figura 2 B). T^* é obtido pelo ajuste de curva biexponencial do sinal CPMG_{90y-y'} entre os estados EQE e EE, pois como já abordado, as oleaginosas apresentam dois grupos principais de óleo.

Uma correlação entre os valores de T_2 obtidos por CPMG₉₀ e CPMG_{90y-y'} é apresentada na Figura 3. Em (A) estão os valores da componente de T_2 relacionada com o conjunto de óleo com maior viscosidade, portanto, com menor valor e decaimento mais rápido. E na Figura 3(B), os valores da componente com maior viscosidade, portanto, com maior valor de T_2 e decaimento mais longo. Em ambas as Figuras, destacam-se a mamona e linhaça que apresentaram valores extremos de T_2 devido a alta e baixa viscosidade, respectivamente. Foram obtidos valores de correlação linear de 0,96 (Figura 3A e Figura 3B) para os dois valores de T_2 , obtidos pelo ajuste biexponencial. Esses resultados indicam que a sequência CPMG_{90y-y'} pode ser uma alternativa à CPMG₉₀ para obtenção dos valores de T_2 de sementes oleaginosas para análise qualitativa de óleos.

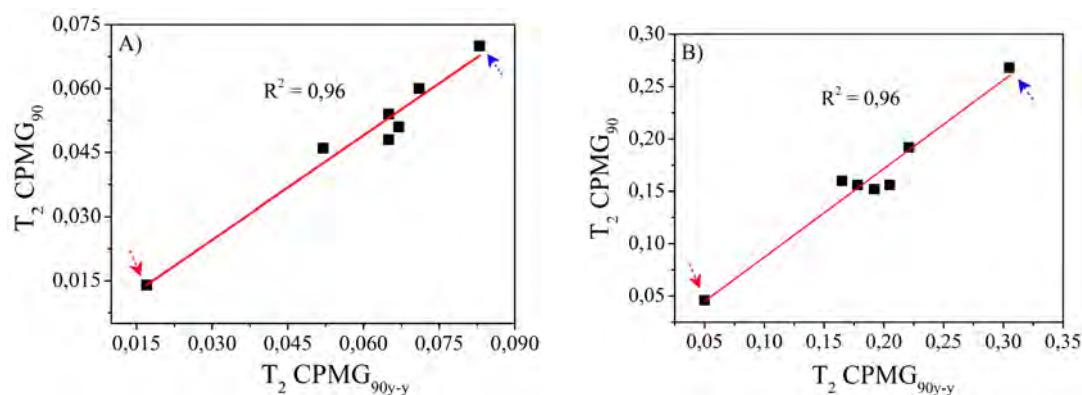


Figura 3. Correlação entre os valores de T_2 obtidos com a técnica CPMG₉₀ e CPMG_{90-y} para o conjunto de ácido graxo: (A) decaimento rápido e (B) decaimento lento. Seta vermelha – mamona; seta azul – linhaça.

4. Conclusões

Pode-se concluir com esse trabalho que a técnica CPMG_{90-y} se mostrou uma alternativa para obtenção da constante de tempo T_2 , a qual está relacionada com a viscosidade dos óleos presentes nas sementes. Assim, CPMG_{90-y} pode ser empregada para análises qualitativas rápidas em programas de melhoramento genético e controle de qualidade industrial onde a velocidade de obtenção de informações é crucial para a eficiência do processo.

Agradecimentos

FAPESP (processos 2013/03770-1 e 2011/11160-3) e CNPq (processo #38077/2014-2).

Referências

- ANDRADE, F. D. D.; NETTO, A. M.; COLANGO, L. A. Use of Carr- Purcell pulse sequence with low refocusing flip angle to measure T1 and T2 in a single experiment. *Journal of Magnetic Resonance*, v.214, n. 2, p. 184-188, 2012.
- ERNEST, R. R.; ANDERSON, W. A. Application of Fourier Transform Spectroscopy to Magnetic Resonance. *Review of Scientific Instruments*, v. 37, n. 1, p. 93-102, January 1966.
- PRESTES, R. A. et al. A rapid and automated low resolution NMR method to analyze oil quality in intact oilseeds. *Analytica Chimica Acta*, n. 596, p. 325-329, 2007.
- VENÂNCIO, T. et al. Fast and simultaneou measurement of longitudinal and transverse NMR relaxation times in a single continous wave free precession experiment. *Journa of Magnetic Ressonance*, n. 173, p. 34-39, 2005.



SISTEMA PARA DETERMINAÇÃO DA REGIÃO CRÍTICA DE AQUECIMENTO NO PROCESSAMENTO TÉRMICO DE GRÃOS

J.M. Hashimoto¹, C.A. Trajano²

(1) Embrapa Meio-Norte, Avenida Duque de Caxias, 5650, 64006-220, Teresina, PI,
jorge.hashimoto@embrapa.br

(2) Universidade Estadual de Campinas, UNICAMP, Avenida Albert Einstein, 500, 13083-852, Campinas, SP,
cesarantonio@gmail.com

Resumo: Os protocolos do *Institute for Thermal Processing Specialists* (IFTPS) preconizam que o monitoramento de um processamento térmico devem receber um tratamento igual ou superior ao processo programado, e que o monitoramento seja realizado na região de aquecimento mais lento do equipamento de processamento e também na posição de aquecimento mais lento no interior da embalagem. Para grãos vegetais (feijão, arroz, ervilha, soja, lentilha, etc.), que apresentam uma cinética de aumento de volume, concomitante à hidratação e ao aquecimento, a região crítica no interior da embalagem deve ser determinada. Sensores de temperatura foram fixados no eixo axial de embalagens cilíndricas de alumínio ($\approx 65,0$ mm x 183,2 mm de altura) e de folha de flandres ($\approx 83,3$ mm x 189,0 mm de altura) nas alturas de 1/4, 1/3, 1/2, 3/4 e 2/3 a partir do fundo da embalagem. Utilizando grãos de arroz como material teste na proporção de 1:2 (arroz:água), sendo 136 e 266 gramas de arroz nas embalagens de alumínio e folha de flandres, respectivamente. O tempo mínimo para o cozimento do arroz foi de 20 minutos e nesse período, a região crítica de aquecimento foi a 1/4 da altura a partir do fundo para os dois tamanhos de embalagens e em quatro repetições.

Palavras-chave: conservas, segurança alimentar, *Clostridium botulinum*, esterilização, penetração de calor.

SYSTEM FOR DETERMINING THE CRITICAL REGION OF HEATING THERMAL IN THE PROCESSING OF GRAIN

Abstract: The protocols of the Institute for Thermal Processing Specialists (IFTPS) recommend that the thermal monitoring of thermal processing should receive a heat treatment at or above the programmed process, and that monitoring is carried out in the region of slower warming of processing equipment, and the slower heating position inside the package. For vegetables grains to (beans, rice, peas, soybeans, lentils, etc.), which have a kinetic of swelling, the concomitant hydration and heating, the critical region inside the package must be determined. Temperature sensors were attached to the axial axis of cylindrical aluminum containers (65.0 mm \times 183.2 mm height) and tinplate (83.3 mm \times 189.0 mm height) at heights of 1/4, 1/3, 1/2, 3/4, and 2/3 from the bottom of the package. Using rice grains as test material in the ratio 1:2 (rice:water), and 136 and 266 grams rice in containers of tinplate and aluminum, respectively. The minimum time for cooking rice was 20 minutes and in that period, the critical heating region was the fourth of the height from the bottom to the two pack sizes and four replications.

Keywords: canned foods, food safety, *Clostridium botulinum*, sterilization, heat penetration.

1. Introdução

O processamento térmico de grãos vegetais para obtenção de conserva de baixa acidez em embalagem hermética deve seguir os protocolos preconizados pelo Institute For Thermal Processing Specialists (IFTPS, 2014), atender as regulamentações do Food Safety and Inspection Service e supervisionado por pessoas habilitadas em tecnologia de conservas (CANNED FOODS, 2007), desta forma assegurando o cumprimento do processo térmico programado específico para cada tipo de produto, bem como a organização e arquivamento dos registros do processamento térmico. O cumprimento dessas exigências é de suma importância para evitar problemas de intoxicações botulínicas provocado pela bactéria patogênica anaeróbica mesófila termorresistente *Clostridium botulinum* (os esporos apresentam $D_{121,1^{\circ}\text{C}} = 0,21$ minutos e $z = 10^{\circ}\text{C}$). O processo térmico programado deverá assegurar no mínimo 12 reduções decimais se considerar este patógeno como alvo. Outro micro-organismo de características fisiológicas semelhantes (anaeróbio mesófilo termorresistente) é o *Clostridium sporogenes* PA3679 (os esporos apresentam $D_{121,1^{\circ}\text{C}} = 0,8$ minutos e $z = 10^{\circ}\text{C}$) que também causa a deterioração do alimento em embalagem hermética, cujo processo térmico deve assegurar no mínimo 5 reduções decimais se este for considerado o micro-organismo alvo (STUMBO, 1973). Importante salientar que o prolongamento do tempo de processamento térmico, para alimentos sensíveis, como os grãos vegetais, pode levar à perda de qualidade, como mudanças na coloração,

sabor, textura e degradação de nutrientes (NORBACK, 1980). Devido a esta restrição no tempo de processamento, visando garantir a segurança à saúde e qualidade do alimento processado, e atendendo recomendações do IFTPS, torna-se fundamental determinar minuciosamente a região de aquecimento mais lento no equipamento de processamento e no interior da embalagem hermética para monitoramento.

A região de aquecimento mais lento no vaso do equipamento irá variar de acordo com a configuração do sistema de aquecimento [dimensões e formato da câmara de aquecimento e pressão, tipo de meio de aquecimento (vapor, imersão em água, circulação forçada de ar + vapor, spray de água, cascata de água, etc.), configuração do distribuidor do meio de aquecimento, sistema de circulação ou agitação, etc.], e o procedimento para identificar a região de aquecimento mais lento no equipamento é por meio de estudos de distribuição de calor (IFTPS, 2014).

Em processos térmicos cujo sistema não proporciona movimentação intencional do conteúdo interno da embalagem (autoclaves estáticas), utilizada pela maioria das indústrias processadoras de alimentos, a identificação da posição de aquecimento mais lento na embalagem é de fundamental importância, visto que o monitoramento térmico de um processo programado deverá ser realizado na região de aquecimento mais lento do equipamento de processo térmico, e o sensor de temperatura deverá estar localizado na posição de aquecimento mais lento do interior da embalagem, assegurando desta forma, duplicidade de local menos favorecido para monitoramento térmico do produto, garantindo que todas as embalagens receberão o tratamento térmico programado.

Tendo em vista, a introdução de embalagens com maior relação altura:área da base, ou seja, embalagens mais altas e maiores, e a concomitante cinética de hidratação, aumento de volume e aquecimento dos grãos, foi realizado este estudo para identificar a posição de aquecimento mais lento em dois tamanhos de embalagens metálicas cilíndricas, utilizando grãos de arroz.

2. Materiais e Métodos

Foram utilizados grãos de arroz (*Oriza sativa*) polido longo/fino Tipo 1 da marca Prato Fino, adquirida do comércio local. Foi utilizado um sistema de aquisição de dados E-Val Flex M16 Serial nº 14631 Ellab com entrada para 16 termopares do tipo T, 16 termopares tipo T de 7 m com sonda de aço inox de 1,2 mm de diâmetro x 72 mm de comprimento e respectivos adaptadores para acoplamento às embalagens metálicas (*packing gland*), e software E-Val Suite Pro 2.8.5.0v Ellab A/S Krondalvej 9, DK-2610 instalado em um microcomputador (Dell, Vostro 1520). Como embalagens foram utilizadas 2 latas cilíndricas de alumínio de 65,0 mm ϕ x 183,2 mm de altura (550 mL) e 2 latas cilíndricas de folha de flandres de 83,3 mm ϕ x 189,0 mm de altura (1000 mL). Em cada lata foram instalados 4 sensores a 1/4, 1/3, 1/2 e 3/4 da altura mensurado a partir da base da embalagem, todos localizados no eixo axial. Foram adicionados 136 e 266 gramas de grãos de arroz nas embalagens de alumínio e folha de flandres, respectivamente. Instantes antes da imersão das embalagens em água aquecida ($87 \pm 1^\circ\text{C}$) por resistência elétrica (8.000 W, 220 V) em tanque de inox (83 cm x 57,5 cm x 51 cm) contendo 196 L de água sendo agitada por uma hélice de 46 mm de ϕ [3 lóbulos equidistantes e circular de 17,5 mm ϕ e inclinação de 30° , acoplada no eixo de um motor elétrico Fanen (90 W, 110 V) conectado no transformador Powerstat ajustado em 75 V], foi adicionado água a 25°C nas embalagens, na proporção de 1:2 (grãos de arroz: água m/m).

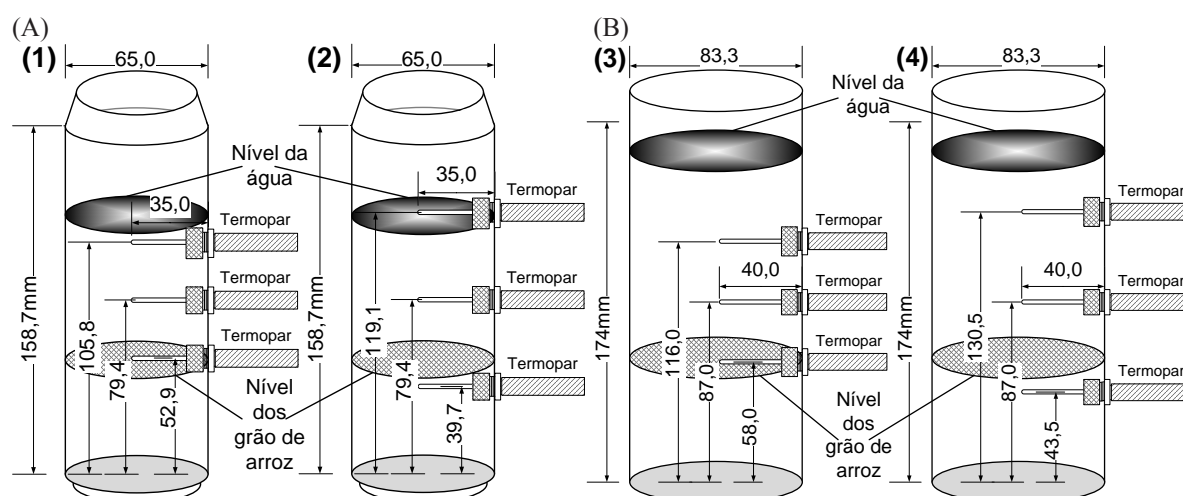


Figura 1(A): Embalagem de alumínio com sensores de temperatura (termopar tipo T) acoplados nas alturas 1/3; 1/2 e 2/3 a partir do fundo da embalagem (1) e com sensores nas alturas de 1/4; 1/2 e 3/4 (2); 1(B): Embalagem de folha de flandres com sensores de temperatura (termopar tipo T) acoplados nas alturas 1/3; 1/2 e 2/3 a partir do fundo da embalagem (3) e com sensores nas alturas de 1/4; 1/2 e 3/4 (4).

Observa-se um espaço livre intencional entre a superfície da água contida nas embalagens antes do aquecimento para permitir que os grãos após o cozimento ocupem esse espaço. Esse volume do espaço livre foi determinado através de testes preliminares. Para que todas as embalagens fossem imersas na água simultaneamente, um cesto metálico de tela de arame de 1 mm de ϕ (malha de 2 cm x 2 cm) foi utilizado, conforme ilustrado na Figura 2.

Verifica-se por vista superior que esse cesto é composto por 8 quadrantes, sendo 4 alternadamente ocupados pelas embalagens, visando minimizar o bloqueio da circulação de água quente.

As medidas de temperatura foram realizadas em quadruplicata, conforme Tabela 1, pois segundo Gomes (1973), é aconselhável realizar o monitoramento de cada tipo de embalagem em cada uma das posições do cesto de arame para verificar possíveis efeitos da posição no quadrante do cesto, como heterogeneidade da temperatura da água em diferentes posições do cesto e velocidade de fluxo da água aquecida na superfície externa da embalagem.

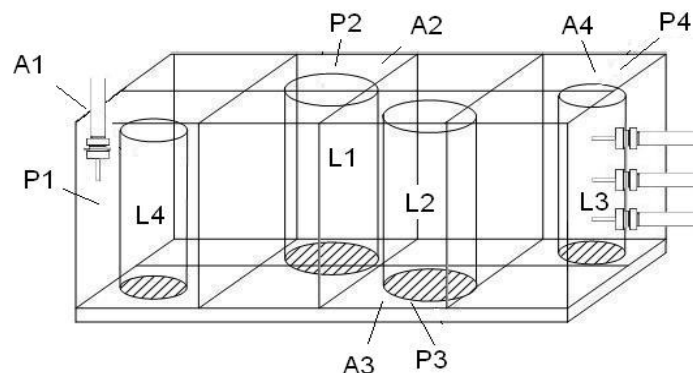


Figura 2. Cesto de arame contendo embalagens de alumínio (L3 e L4) e folha de flandres (L1 e L2), posicionados em quadrantes alternados (P1, P2, P3 e P4), e indicação da localização dos termopares que monitoraram a temperatura da água aquecida (A1, A2, A3 e A4).

Tabela 1. Delineamento experimental em blocos inteiramente casualizados.

Posições no cesto de arame	Bloco 1	Bloco 2	Bloco 3	Bloco 4
Posição 1 (P1)	L4	L3	L2	L1
Posição 2 (P2)	L1	L2	L4	L3
Posição 3 (P3)	L2	L1	L3	L4
Posição 4 (P4)	L3	L4	L1	L2

3. Resultados e Discussão

Em análise do produto nas condições de processo utilizado, foi constatado que em 20 minutos ocorre o cozimento dos grãos de arroz. Pela Tabela 2 e Figura 3, observa-se que a região de aquecimento mais lento no interior das embalagens no intervalo de tempo de 20 minutos foi a 1/4 da altura. Nesse período foi constatado um aumento do volume do grão de 5,71 vezes, as dimensões dos grãos passaram do diâmetro médio de $1,76 \pm 0,09$ mm e comprimento médio de $7,7 \pm 0,5$ mm para $3,1 \pm 0,4$ mm e $11,6 \pm 0,9$ mm, respectivamente.

Tabela 2. Temperaturas nas diferentes alturas no eixo axial em dois tamanhos de embalagens metálicas durante o processamento térmico de arroz à pressão atmosférica.

Altura do sensor no eixo axial da embalagem	Temperatura (°C) nas embalagens pequenas (65 mm \varnothing x 183,2 mm)		Temperatura (°C) nas embalagens grandes (83,3 mm \varnothing x 189 mm)	
	10 minutos	20 minutos	10 minutos	20 minutos
3/4	$82,51 \pm 1,62c$	$83,26 \pm 1,57c$	$84,30 \pm 1,04a$	$82,91 \pm 1,86a$
2/3	$84,97 \pm 1,11ab$	$84,24 \pm 0,98b$	$84,33 \pm 1,16a$	$83,69 \pm 1,25a$
1/2	$85,42 \pm 0,97a$	$85,38 \pm 1,00a$	$84,12 \pm 1,15a$	$83,97 \pm 1,30a$
1/3	$83,20 \pm 0,76bc$	$83,99 \pm 0,78b$	$76,32 \pm 3,77b$	$81,04 \pm 1,83ab$
1/4	$79,20 \pm 1,91d$	$82,42 \pm 1,04c$	$71,16 \pm 4,45b$	$78,63 \pm 1,48b$

Média de quatro repetições \pm desvio padrão. Letras minúsculas iguais na mesma coluna, não apresentam diferenças estatisticamente significativa entre as médias ($p < 0,01$) pelo teste de teste de Tukey.

Grãos vegetais de outras espécies, provavelmente apresentarão comportamento distintos aos do apresentado pelo arroz, tendo em vista as características morfológicas, físicas, físico-químicas, química do material e outros fatores, como cultivares e tempo de armazenamento, sendo portanto necessários estudos específicos para cada espécie vegetal e cultivares. O tipo de equipamento utilizado no processamento também poderá influir na localização da região de aquecimento mais lento na embalagem.

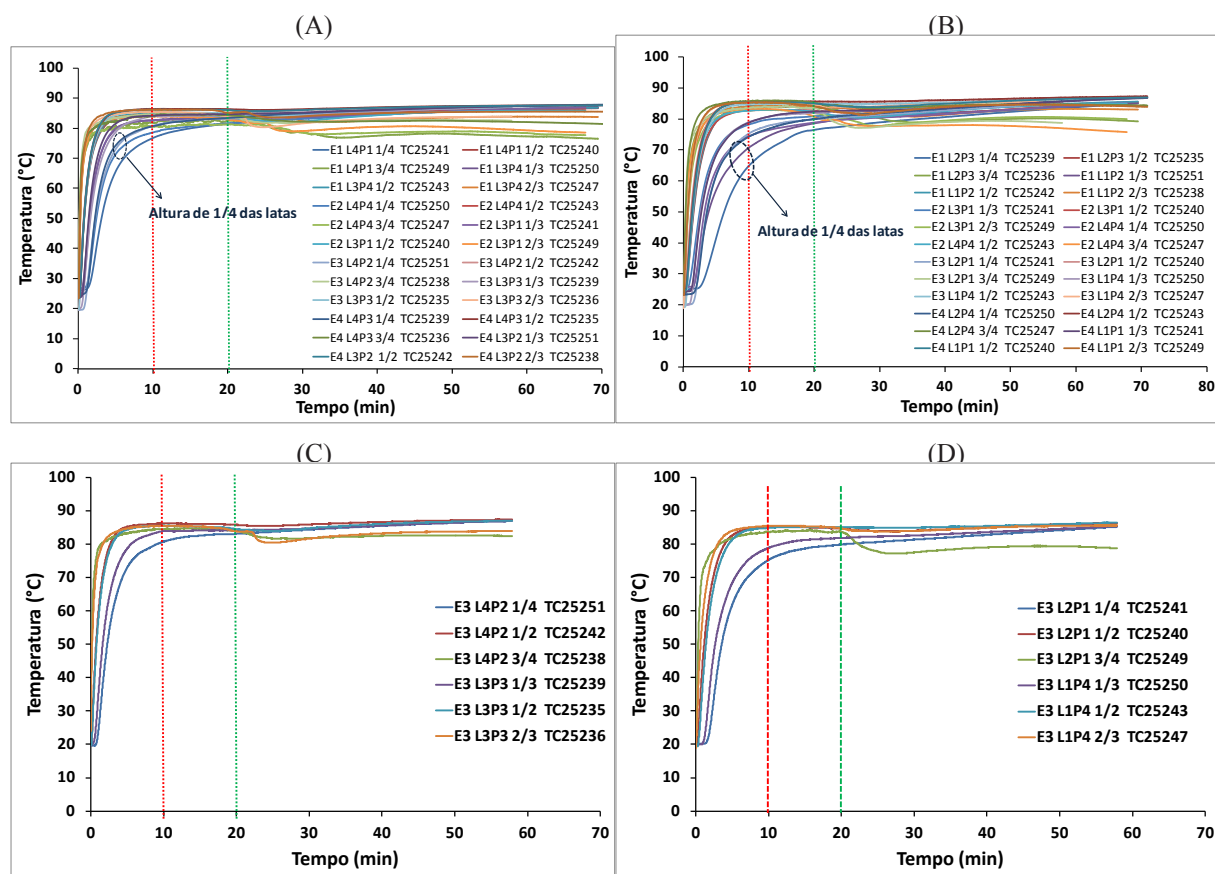


Figura 3. Histórico de temperatura referente das quatro repetições. (A) e (B) Em destaque as curvas de temperatura monitorada de menor valor das embalagens de folha de flandres. (C) Curvas de temperatura monitorada das embalagens de alumínio e (D) folha de flandres.

4. Conclusões

Para grãos de arroz polido Tipo 1 nas referidas embalagens utilizadas, a altura de 1/4 no interior da embalagem em intersecção com o eixo axial, foi considerada a região mais crítica para aquecimento, local onde deve ser realizado o monitoramento térmico.

Referências

- CANNED FOODS – Principles of Thermal Process Control Acidification and Container Closure Evaluation, 5^a Edition. New York, Washington, 2007.
- STUMBO, C.R. Thermobacteriology in Food Processing, 2nd Ed, Academic Press, New York, 1973.
- GOMES, F. P. Curso de Estatística Experimental. Universidade de São Paulo. 5^a ed. Piracicaba 1973. p 106.
- NORBACK, J. P. Techniques for optimization of food processes. Food Technology 34(2):86-88, 1980.
- INSTITUTE FOR THERMAL PROCESSING SPECIALISTS – IFTPS. IFTPS Guidance Documents. Disponível em: <<http://www.iftps.org/protocols.html>>. Acesso em: 25/08/2014.



DESENVOLVIMENTO DE NOVO MÉTODO PARA QUANTIFICAÇÃO DE POTÁSSIO EM FERTILIZANTES USANDO A TÉCNICA LIBS

B.S. Marangoni¹, K.S.G. da Silva², G. Nicolodelli², J.S. Cabral³, P.R. Villas Boas², V.M. Benites⁴, D.M.B.P. Milori²

- (1) Departamento de Física, Universidade Federal de São Carlos, DF/UFSCar, 13565-905, São Carlos, SP, marangoni@ufscar.br
- (2) Embrapa Instrumentação, Rua Quinze de Novembro, 1452, 13560-970, São Carlos, SP, ninloth@gmail.com, gunicolodelli@hotmail.com, paulino.villas-boas@embrapa.br, debora.milori@embrapa.br
- (3) Instituto de Física, Universidade Federal de Uberlândia, UFU, Avenida João Naves de Ávila, 2121, 38408-100, Uberlândia, MG, jaderse@gmail.com
- (4) Embrapa Solos, Rua Jardim botânico, 1024, 22460-000, Rio de Janeiro, RJ, vinicius.benites@embrapa.br

Resumo: O desenvolvimento de equipamentos que caracterize fertilizantes de maneira rápida e a baixo custo é de interesse nacional, pois possibilita acompanhar o processo de produção de fertilizantes orgânicos nacionais, melhorando a sua qualidade. A presente proposta prevê a caracterização de pastilhas de fertilizante com diferentes composições utilizando um equipamento laboratorial de espectrometria de emissão ótica com plasma induzido por laser (conhecida pelo acrônimo LIBS). O desafio do projeto é quantificar a concentração do macronutriente potássio (K) usando LIBS e superar os efeitos de matriz decorrentes da diferente composição entre as amostras. Para isso, foi construído um software para identificar os picos com maior correlação para a modelagem. Também foi proposto um método de análise dos dados com correção de *offset* e normalização dos dados. Foi obtida uma correlação de $R = 0,96$ entre a área do pico de emissão LIBS e a técnica de referência (ICP). Os resultados indicam a viabilidade de a técnica LIBS quantificar elementos em fertilizantes e, portanto, ser utilizada como método de certificação.

Palavras-chave: LIBS, fertilizantes, potássio, quantificação.

DEVELOPMENT OF A NEW METHOD FOR THE POTASSIUM MEASUREMENT IN FERTILIZERS USING THE LIBS TECHNIQUE

Abstract: Development of equipment to quickly certify fertilizers at low cost is of utmost importance for Brazil. This work provides for the characterization of fertilizer pellets with different compositions using a laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) equipment. The challenge is to quantify the concentration of potassium (K) with this technique and overcome the matrix effects resulting from the sample composition. Software was built to identify the peaks with highest correlation for modeling. It was also proposed a method to correct spectral offset and to normalize data. The result was a correlation of $R = 0.96$ between the peak emission area of LIBS and the reference technique. The results confirm the feasibility of the LIBS technique to quantify elements in fertilizers, therefore, to be used as a certification method.

Keywords: LIBS, fertilizer, potassium, quantification.

1. Introdução

O mundo vive atualmente uma forte demanda por alimentos, necessitando de um aumento da produtividade agrícola. A aplicação otimizada dos fertilizantes é uma opção bastante atrativa para minimizar tal problema. Os fertilizantes podem ser de origem orgânica ou inorgânica e são responsáveis pela reposição dos principais nutrientes necessários às plantas, como o nitrogênio, o fósforo e o potássio, tríade denominada NPK.

Uma técnica bastante utilizada para realizar análises elementares em fertilizantes é a espectroscopia de emissão ótica por plasma acoplado indutivamente (ICP-OES). Técnica de análise química que faz uso de uma fonte de excitação de plasma de argônio à alta temperatura ($\sim 10.000\text{K}$) para induzir a excitação dos átomos em uma amostra introduzida na forma de neblina.

Outra técnica que vem ganhando força no nicho de quantificação elementar é a espectrometria de emissão ótica com plasma induzido por laser (conhecida pelo acrônimo LIBS). Com o LIBS, é possível obter a concentração dos principais nutrientes e contaminantes encontrados em um determinado fertilizante, de maneira rápida e prática, necessitando de uma calibração prévia por meio de uma técnica de referência. Como o LIBS não tem etapa de preparação de amostras, os efeitos de matriz são importantes, fazendo com que os resultados dependam da ca-

racterística do material estudado. Um bom candidato para técnica de referência é o ICP-OES. Uma vez calibrado, o sistema LIBS pode medir e quantificar uma amostra em apenas alguns segundos.

O objetivo desse trabalho é o desenvolvimento de um método de análise utilizando a técnica LIBS aplicado a fertilizantes, com diferentes composições de matriz, para a quantificação do macronutriente K. Para isso foi desenvolvida um método de análise dos espectros e desenvolvida uma rotina em plataforma *Matlab2012* que analisa automaticamente os espectros obtidos via LIBS.

O projeto foi desenvolvido em parceria com a rede *FertBrasil Embrapa*, que forneceu 26 amostras de fertilizantes orgânicos, minerais e organominerais. O (ICP-OES) foi escolhido como técnica de referência. Utilizamos um espectrômetro com resolução similar aos espectrômetros portáteis, possibilitando o uso da metodologia em tais equipamentos. A correlação encontrada entre a técnica LIBS e a técnicas de referencia para o K foi de $R = 0,96$, corroborando com a implementação da técnica LIBS como método de quantificação alternativo para fertilizantes. A metodologia desenvolvida já foi aplicada com sucesso na quantificação do fósforo, cujos resultados foram: $R = 0,95$ com um erro médio na determinação das amostras de 15% (MARANGONI et. al., 2014). Com uma técnica similar, conseguimos quantificar carbono em solo brasileiro, trabalho publicado recentemente (NICOLODELLI et. al., 2014).

2. Materiais e Métodos

2.1. Fertilizantes utilizados e preparo de amostras

Foram avaliados fertilizantes minerais fosfatados (5 amostras), fertilizantes comerciais (3 amostras) e fertilizantes organominerais (18 amostras), totalizando 26 amostras. A composição dos fertilizantes organominerais teve as proporções determinadas na maioria das fórmulas como 60% de cama de frango in natura ou compostada, somada a 40% de fertilizantes minerais comerciais.

As amostras foram recebidas em sua forma natural, com estrutura esférica, de diâmetro de aproximadamente 2 mm. Para garantir a homogeneidade, a amostra foi moída e peneirada em uma peneira de 100 mesh. Depois de feito esse processo, foi obtido um material em forma de pó e homogêneo com partículas de tamanho limite de 150 μm . Por fim, foi realizado o pastilhamento do material. Para isso, foi usada uma prensa manual, onde se aplicou uma pressão de aproximadamente $6 \times 10^8 \text{ N/m}^2$ por aproximadamente 30 segundos até que fosse formada uma pastilha densa e coesa. As pastilhas foram feitas em duplicatas para cada amostra de fertilizante, totalizando 52 pastilhas.

2.2. Desenvolvimento do método de análise

Após a confecção das 52 pastilhas, foram realizadas as medidas em LIBS para a obtenção dos espectros. Para cada pastilha foram obtidos cerca de 100 espectros (50 tiros para cada face da pastilha).

Após a obtenção desses resultados, foi confeccionado um software que extraísse a informação necessária dos nossos espectros e realizasse a comparação com a técnica de referência. A primeira etapa consistia em eliminar espectros fora do padrão. Essa análise era feita de maneira simples: o espectro era tratado como um vetor unidimensional e era feito um produto escalar entre todos os espectros obtidos para uma determinada pastilha. Esse valor era normalizado pelo módulo dos dois espectros e um número entre 0 e 1 era obtido. Quanto mais próximo de 1 (um), mais similares (colineares) eram os espectros (KESHAVA, et. al, 2002). Assim, um valor limite era imposto que permitia a exclusão automática de espectros fora do padrão.

Ao todo, foram construídos dois programas. O primeiro realizava uma correlação ponto a ponto do espectro médio final para cada amostra em relação à técnica de referência. Ou seja, após obtido o espectro médio para cada amostra, um determinado ponto desses espectros era selecionado e correlacionado com a concentração de K obtida via ICP, permitindo a correta identificação dos picos com maior correlação. Esse processo era repetido para todos os pontos do espectro. O segundo programa realizava ajustes de determinadas funções aos picos encontrados no passo anterior. Assim, o valor da área desse pico de emissão era calculado e correlacionado com a concentração de K. Antes de obtermos a área do pico, uma rotina de “correção da linha de base” era executada. Nesse processo, eram escolhidos alguns pontos antes e depois da linha de emissão e realizado o ajuste de uma função linear, que era subtraída ponto a ponto da região da transição, como mostra a figura 1. A área dessa reta também era calculada e usada para efetuar a normalização do espectro.

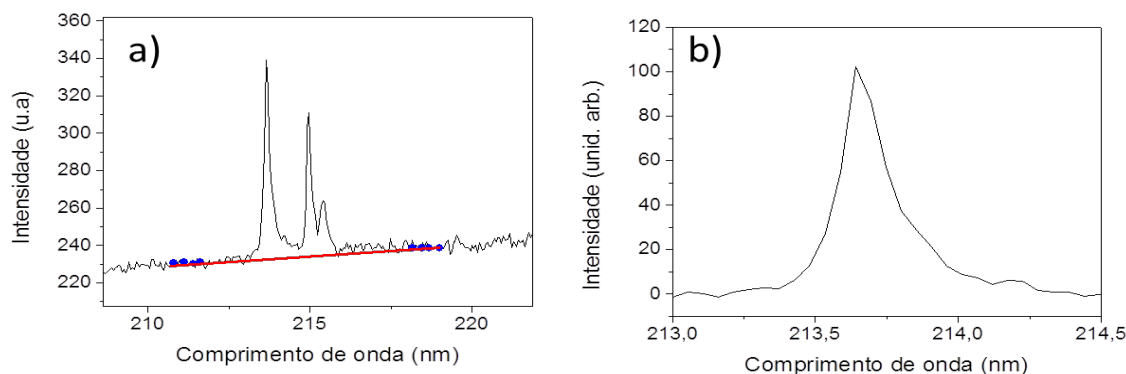


Figura 1. Correção de linha de base. Em a) selecionamos alguns pontos ao redor da região de interesse (pontos azuis) e o ajuste de uma função linear é realizado (reta vermelha). b) Em seguida a reta é subtraída ponto a ponto do espectro e o pico de interesse é selecionado.

3. Resultados e Discussão

Para as análises preliminares, escolhemos as linhas de transições fortes com comprimentos de onda de 766,49 nm e 769,90 nm. São linhas bem intensas e não interferidas por nenhum outro elemento. O primeiro modelo de calibração mostrou uma correlação muito baixa, de apenas $R=0,6$. Logo desconfiamos do fato de a transição sofrer de reabsorção. A reabsorção da radiação no plasma ocorre quando a transição é tão intensa que o fóton emitido é reabsorvido no seu caminho até a detecção.

Para verificar esse fenômeno, calculamos o valor da correlação ponto a ponto para todos os espectros, como exemplificado na figura 2a.

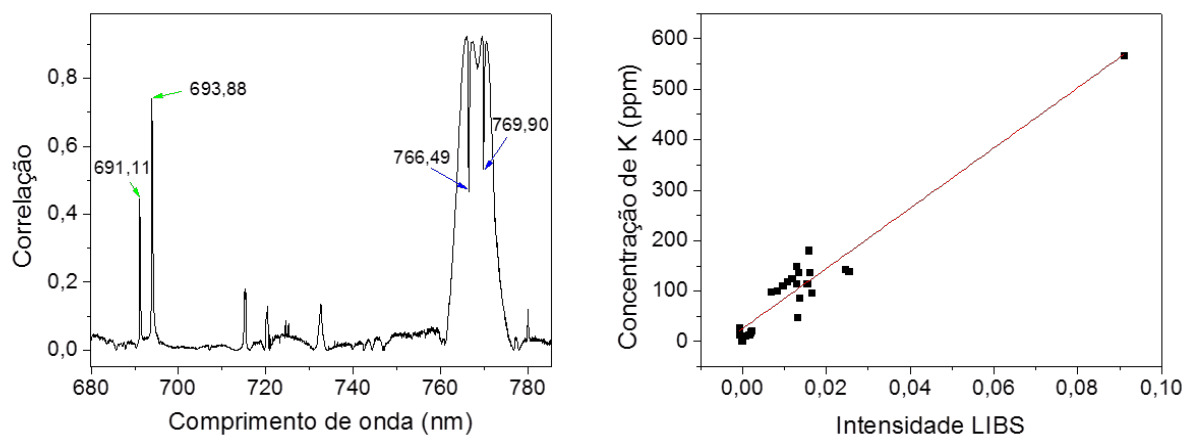


Figura 2. a) Correlação ponto a ponto do espectro LIBS em relação à concentração de potássio. b) Modelo de calibração para o potássio K.

Para a obtenção desse gráfico, foi escolhido um mesmo ponto em todos os espectros médios para cada pastilha. Esses pontos eram correlacionados linearmente à concentração de K obtida via ICP. Assim, um valor de R era obtido para cada um dos mais de 13 mil pontos do espectro. Claramente, vemos que os picos em 766 e 769 apresentam reabsorção e por isso não são adequados para as análises. Contudo, o pico em 693,88 nm aparenta ser um bom candidato para geração do modelo de calibração.

Aplicando o software de análise para esse pico de transição, obtivemos uma correlação de $R = 0,96$. A figura 3 mostra o modelo linear aplicado aos pontos. Podemos notar, que apesar do alto valor de R e da tendência linear, temos uma falta de fertilizantes com concentrações entre 200 e 600 ppm, deixando o gráfico com uma distribuição desigual de pontos. Assim, para montarmos um bom modelo de calibração, seria necessária a obtenção de mais pontos intermediários, porém, para início de análise, o modelo já se mostrou bastante eficiente. Se observarmos o gráfico da figura 2a, podemos notar que a correlação do pico do K para a linha 693,88 nm é de, no máximo, $R=0,74$. Já a correlação obtida com o software desenvolvido em nosso trabalho, para a mesma linha de transição, é de $R = 0,96$. Esse aumento se deve ao tratamento mais refinado, que leva em conta um processo de correção de offset e normalização do pico de emissão. Esse resultado corrobora com o fato de o modelo desenvolvido ter

aplicabilidade nas quantificações elementares utilizando fertilizantes. Esse exemplo da quantificação do potássio serve de alerta para estabelecermos alguns critérios antes de escolhermos as linhas de emissão. Um bom método pra verificar se a linha sofre ou não de reabsorção é utilizar o gráfico de correlação ponto a ponto, esquematizado na figura 2a.

4. Conclusões

Nesse trabalho, concluímos que um estudo de correlação ponto a ponto dos dados se mostrou eficiente, fornecendo informações suficientes para evitar análises em picos de emissão com problemas de reabsorção ou interferência. Também verificamos que a correção da linha de base e o processo de normalização são necessários para eliminar os efeitos de matriz na nossa amostragem. Esse método de análise já se provou eficiente para quantificação do P nas mesmas amostras de fertilizantes. O intuito do trabalho é exportar essa plataforma de análise para equipamentos LIBS diversos, incluídos portáteis. Como meta futura, pretendemos analisar outros micro e macro nutrientes presentes nos fertilizantes, além de desenvolver uma rotina de análise para detecção de contaminantes.

Agradecimentos

Agradecemos ao CNPq (projetos nº 403405/2013 e 479994/2013-7), à Fapesp (CEPOF - projeto nº 2013/07276-1; Processo: 2013/02165-7) e à Embrapa (projetos 03.11.09.013.00.00 e 04.11.10.004.00.06.02) pelo suporte financeiro desse estudo.

Referências

- NICOLODELLI, G.; MARANGONI B.S.; CABRAL, J.S.; VILLAS-BOAS, P.R.; SENESI, G.S.; DOS SANTOS, C.H.; ROMANO, R.A.; SEGNINI, A.; LUCAS, Y.; MONTES, C.R.; MILORI, D.M.B.P. Quantification of total carbon in soil using laser-induced breakdown spectroscopy: a method to correct interference lines. *Applied Optics*, v.53, n.10, p. 2170-2176, 2014.
- KESHAHA, N. Distance Metrics and Band Selection in Hyperspectral Processing With Applications to Material Identification and Spectral Libraries. *IEEE Geoscience and Remote Sensing Society*, v. 42, p. 1552 - 1565. (2004).
- MARANGONI B. S. et al. Phosphorous quantification in fertilizers using laser induced breakdown spectroscopy (LIBS). Artigo sendo confeccionado.



ESTUDO PRELIMINAR DA QUIMIOMETRIA E RMN DE BAIXO CAMPO: FERRAMENTAS PARA PREVISÃO DE QUALIDADE EM LARANJAS

D.W.M. Flores¹, S.Z. Hubinger², A. Labegalin³, M.D. Ferreira², M.H.F. Spoto¹, L.A. Colnago²

- (1) Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, ESALQ/USP, Avenida Pádua Dias, 13418-260, Piracicaba, SP, douglasflores@usp.br, martaspoto@usp.br
(2) Embrapa Instrumentação, Rua XV de Novembro, 1452, 13560-970, São Carlos, SP, silviane.hubinger@embrapa.br, marcos.david@embrapa.br, luiz.colnago@embrapa.br
(3) Universidade Federal de São Carlos, UFSCAR, Rodovia Washington Luís, Km 235, 13565-905, São Carlos, SP, amanda.labegalin@gmail.com

Resumo: Atualmente o método mais utilizado na determinação dos sólidos solúveis de diversos tipos de frutas utiliza a medida do índice de refração, que é um método destrutivo. Um sistema que pode ser alternativo ao índice de refração é o uso da técnica não invasiva de ressonância magnética nuclear (RMN) em baixo campo magnético. O objetivo deste trabalho é utilizar a RMN e construir modelos de correlações com o teor de sólidos solúveis de laranjas Pera Rio intactas, variando os métodos de pré-processamento (suavização por filtro de Savitsky-Golay e SNV - *Standard Normal Variate*) e os modelos de calibração (Mínimos Quadrados Parciais (PLS - *Partial Least Squares*) e (Regressão em Componentes Principais (PCR - *Principal Component Regression*)). Os resultados mostraram pequenas variações dentre os pré-processamentos, mas revelaram que a suavização de Savitsky-Golay removeu o ruído existente na RMN e foi preferida em relação a SNV. Os modelos avaliados e a técnica de RMN demonstraram promissores resultados para análise não invasiva do teor de sólidos solúveis, com ligeira vantagem do algoritmo PLS em relação ao PCR.

Palavras-chave: RMN, laranjas, quimiometria, qualidade, pré-processamento.

PRELIMINARY STUDY OF CHEMOMETRY AND LOW FIELD NMR: TOOLS FOR PREDICTION OF QUALITY IN ORANGES

Abstract: Nowadays, the most used method for measurements of soluble solids in fruit is based on refractive index, that is a destructive method. An alternative non-invasive technique to measure soluble solids is the Low Field Nuclear Magnetic Resonance. The aim of this work is to use NMR to build correlation models considering the soluble solids content of intact oranges (Pera Rio). It consists in to vary methods of preprocessing (filter Savitsky-Golay and SNV - *Standard Normal Variate*), calibration models (PLS - *Partial Least Squares*) besides Principal Component Regression (PCR - *Principal Component Regression*). The results showed a slight variation among the pre-processing, revealing the elimination of the noise in NMR by Savitsky-Golay treatment and is preferred over SNV. The evaluated models and NMR technique showed promising results for non-invasive analysis of soluble solids content, with some advantage in relation to PLS algorithm when compared to PCR.

Keywords: NMR, oranges, chemometry, quality, preprocessing.

1. Introdução

No ramo da fruticultura, a citricultura é a que mais se destaca mundialmente, sendo a cultura mais produzida no mundo. O suco mais consumido é o de laranja representando, em 2013, 48% do consumo mundial de sucos 100% natural, 20% do consumo de néctares e 30% do consumo de refrescos (ANESC, 2014).

Os sólidos solúveis totais desempenham um papel primordial para a sua qualidade, devido a influência nas propriedades físicas, químicas e biológicas da fruta (COSTA et al, 2004). Além disso, o teor dos sólidos solúveis (°Brix) nos frutos é muito importante para a indústria. Quanto maior a quantidade de sólidos solúveis existentes, maior será o rendimento de suco quando processado, diminuindo o custo de produção (ARAUJO, 2001; SILVA, 2000).

O método mais utilizado na determinação dos sólidos solúveis de diversos tipos de frutas utiliza a medida destrutiva do índice de refração, que estima a quantidade dos sólidos solúveis pela diminuição da velocidade da luz quando esta passa através da amostra (INSTITUTO ADOLFO LUTZ, 2008). Os usos de técnicas de medição não destrutivas são desejáveis para frutas e outros vegetais, pois auxiliam no acompanhamento dos parâmetros de qualidade sem a necessidade de se descartar o fruto, permitindo avanços em estudos relacionados à pós-colheita.

Um sistema não invasivo alternativo, é o uso da técnica de ressonância magnética nuclear (RMN) em baixo campo magnético, que já começou a ser utilizada na análise rápida de propriedades físico-químicas de frutos intactos e até mesmo embalados (RIBEIRO et al., 2010, PEREIRA et al., 2013). A RMN de baixo campo vem sendo empregada para investigar o amadurecimento de frutas intactas e parâmetros internos de qualidade (RAHMATALLAH, 2006). Em 2013, Pereira e colaboradores classificaram ameixas frescas intactas de acordo com a presença de sólidos solúveis em maior ou menor quantidade, usando RMN no domínio do tempo associado à quimiometria.

Com base nestes estudos, o objetivo do trabalho é utilizar a RMN de baixo campo através da técnica de CPMG (Carr-Purcell-Meibom-Gill) e construir modelos quimiométricos de correlações com o teor de sólidos solúveis de laranjas intactas.

2. Materiais e Métodos

Foram utilizados neste experimento 70 laranjas *Citrus Sinensis L. Osbeck* da variedade Pera Rio (35) e Hamlin (35), obtidos em comércio local de São Carlos, SP.

As frutas foram selecionadas de tamanho médio entre 65 a 71 mm de diâmetro e com ausência de defeitos graves, higienizados e acondicionados em câmara fria a $10 \pm 1,5^\circ\text{C}$ e U.R. $80\% \pm 10$ na Embrapa Instrumentação de São Carlos, SP.

Para as análises foram utilizados 35 frutos por dia, totalizando 2 dias de testes. Antes das análises, as frutas foram condicionadas por doze horas a $21 \pm 1,0^\circ\text{C}$ e U.R. $50 \pm 15\%$, condições mantidas durante as análises. As frutas foram medidas no equipamento de RMN e depois realizou-se a extração do suco via extrator convencional para medidas do teor de sólidos solúveis totais.

2.1. Ressonância Magnética Nuclear de baixo campo (RMN)

As medidas de relaxação transversal por RMN em baixa resolução foram realizadas em espectrômetro SLK com campo magnético estático (B_0) de 0,21 T (8,5 MHz para ^1H) e área útil de 10 cm de diâmetro por 10 cm de comprimento em condições controladas de laboratório. O método utilizado foi por CPMG, onde a sequência de pulsos gera um decaimento exponencial com o tempo de relaxação transversal (T_2). Os parâmetros de aquisição foram: pulso de $90^\circ = 32\mu$, tempo de eco de $\tau = 5000\mu\text{s}$, e número total de ecos igual a 1500 com 8 médias cada coletando apenas os ecos pares.

2.2. Teor de sólidos solúveis totais (SST)

Foram medidos em triplicata com refratômetro digital de bancada, modelo RX-5000 Atago, com ajuste de temperatura de amostra para $25^\circ\text{C} \pm 0,05$. O resultado foi expresso em $^\circ\text{Brix}$ (A.O.A.C., 1992).

2.3. Processamentos dos dados e Quimiometria

Os sinais da RMN foram tratados realizando a normalização (0-1) dos dados e posteriormente realizado a média dos decaimentos.

A matriz $n \times m$ (amostras = n e as variáveis = m) para as análises multivariadas foram composta pelos valores dos decaimentos médios da RMN como sendo variáveis independentes e os valores do teor de sólidos solúveis como variáveis dependentes. Para as análises de regressão os dados foram centrados na média (*mean-center*).

Diferentes mecanismos de pré-processamento dos dados da RMN foram usados: suavização de segundo grau (*Savitzky-Golay filter*) com 21 janelas devido ao melhor ajuste ao sinal de RMN evitando perdas de informação; Variação Normal Padrão (SNV - *Standard Normal Variate*); ausência de pré-processamento e a união da suavização com SNV.

Os modelos de calibração utilizados foram Mínimos Quadrados Parciais (PLS - *Partial Least Squares*) e Regressão em Componentes Principais (PCR - *Principal Component Regression*) utilizando validação interna. Para a validação interna dos modelos foi utilizado *cross validation* com *leave-one-out* interno no conjunto de dados de calibração.

O número de fatores foi fixado em 4 empiricamente através de pré-testes realizados baseados em seu desempenho, facilitando assim a comparação dos diferentes pré-processamentos.

Os modelos realizados (PLS, PCR), bem como as porcentagens de variância explicada, o erro padrão da calibração - SEC ($^\circ\text{Brix}$), os coeficientes de correlação de Pearson (r) da validação e o erro padrão da validação - SEV ($^\circ\text{Brix}$), foram obtidos através do software *Pirouette v. 4.5 Infometrix, Inc. Bothell - WA*.

3. Resultados e Discussão

A estatística das 70 amostras revelou valores médios de sólidos solúveis de 9,73, mínimo de 6,14 e máximo de 12,31 $^\circ\text{Brix}$ com desvio padrão amostral de 1,64. Esta variação no conjunto amostral é fundamental para se obter modelos com alto poder de predição, uma vez que os modelos precisam ser calibrados com amostras que representem a maior variação possível existente no conjunto de amostras estudados.

A técnica de RMN apresenta um problema em relação a ruído das medidas, portanto o filtro por suavização de Savitzky-Golay com 21 pontos de alisamento, foi usado para remover o ruído aleatório ao longo do decaimento. A variação normal padrão (SNV) foi testada para avaliar a melhora nos decaimentos de RMN, uma vez que ela normaliza cada decaimento em relação à média e à variação individual (NICOLAI et al., 2007).

Sobre os modelos utilizados, a PCR faz a decomposição da matriz X dos decaimentos de RMN por uma análise de componentes principais (PCA) e, em seguida, encaixa um modelo de regressão linear múltipla (MLR), usando um pequeno número de componentes principais (PCs) ou variáveis latentes em vez de variáveis originais como preditores. No entanto, em regressão PLS uma base ortogonal de variáveis latentes é construída, uma por uma, de tal forma que elas são orientadas ao longo de direções de covariância máxima entre a matriz de decaimentos de RMN de X e o valor de resposta Y (Y tal como SST em °Brix) (NICOLAI et al., 2007). A Tabela 1 mostra os resultados e diferenças encontradas para os dois modelos utilizados e os diferentes pré-processamentos.

Tabela 1. Resultados de diferentes pré-processamentos nos modelos.

Modelo	*PLS					*PCR				
	<i>r</i> Cal	SEC	<i>r</i> Val	SEV	Var. (%)	<i>r</i> Cal	SEC	<i>r</i> Val	SEV	Var. (%)
Suavização	0,923	0,648	0,905	0,692	99,95	0,915	0,680	0,903	0,697	99,16
SNV	0,988	0,266	0,894	0,733	95,07	0,891	0,764	0,877	0,779	95,31
Suavização + SNV	0,953	0,512	0,884	0,761	99,16	0,906	0,712	0,889	0,743	99,23
Sem pré-processamento	0,946	0,544	0,898	0,715	99,38	0,915	0,681	0,903	0,698	99,46

*Fatores fixados em 4 para comparação; Mínimos Quadrados Parciais (PLS - Partial Least Squares) e Regressão em Componentes Principais (PCR - Principal Component Regression); SNV (Standard Normal Variate).

Quando comparamos a aplicação da suavização de Savitzky-Golay com a SNV observa-se que, para os modelos de PLS, houve um maior valor no coeficiente de correlação de calibração e menor valor no erro padrão de calibração (SEC). Porém, quando observamos o SEV e *r* Val a suavização apresentou melhores resultados. Os valores de SEC e SEV devem ser próximos, isto é um indicativo de melhor ajuste do modelo aos dados. Assim, verificamos que a suavização foi melhor que a SNV para os modelos de PLS. Já a união do SNV e suavização não demonstrou eficiência quando comparada às demais e sem processamento.

Os modelos de PCR apresentaram respostas diferentes aos pré-processamentos quando comparados ao PLS. Observamos que a aplicação da suavização de Savitzky-Golay juntamente com SNV apresentou valores (*r* Cal, *r* Val, SEC e SEV) similares ou inferiores aos obtidos com a aplicação da SNV e com os dados sem pré-processamentos.

Os resultados indicaram que a RMN atrelada aos modelos PLS ou PCR tem o potencial para estimar o teor de sólidos solúveis em laranjas intactas. Embora os modelos de PCR e PLS com diferentes pré-processamentos apresentem variações nos valores de SEC, SEV e *r* esses são valores promissores quando analisamos a questão prática da aplicação da técnica.

Ainda, os modelos de PLS atrelados ao pré-processamento de suavização Savitzky-Golay obtiveram resultados ligeiramente melhores para a validação do que os modelos de PCR. O fato do PLS ser ligeiramente melhor do que o PCR pode estar na diferença de transformação dos dados de entrada. Para que os resultados do PCR sejam similares ao PLS, é necessário que a variação das variáveis de entrada seja correlacionada com a variável de saída. Do contrário, se houver variações sem correlação com a variável de saída, os componentes principais não ajudarão a construir bons modelos de regressão.

Em 2006 GÓMEZ e colaboradores, compararam a eficiência desses modelos quanto a calibração e validação. E o fato do PLS obter um melhor desempenho pode estar relacionado ao inconveniente de que o modelo PCR utiliza os primeiros componentes principais em que alguns casos não contribuem de maneira positiva para a construção de bons modelos de regressão (WOLD et al., 2001).

4. Conclusões

A técnica de CPMG por ressonância magnética nuclear de baixo campo apresentou alta correlação entre seu decaimento e o teor de sólidos solúveis em laranjas intactas.

Dentre os diferentes pré-processamentos estudados, a suavização de 21 janelas Savitzky-Golay apresentou melhorias na criação de modelos de calibração utilizando a RMN de baixo campo. Entre os modelos estudados, o PLS atrelado a suavização de Savitzky-Golay apresentou melhores valores de SEV e *r* de validação, desta forma reduz o erro de aferição para novas amostras.

Estes resultados são promissores para a criação de modelos com maior número de amostras, incluindo uma nova etapa de validação externa para estimar os erros de predição e futura aplicação desta tecnologia como um sistema não invasivo para aferição de qualidade de laranjas.

Agradecimentos

Fapesp projetos nº 2013/23479-0 e 2012/20247-8 e Capes e pelo apoio financeiro.

Referências

- ARAÚJO, J. L. Propriedades termofísicas da polpa do cupuaçu. 2001. 85f. Dissertação (Mestrado em Produção Vegetal) - Universidade Federal da Paraíba, Campina Grande, 2001.
- ASSOCIAÇÃO NACIONAL DOS EXPORTADORES DE SUCOS CÍTRICOS - ANESC. Consumo de Sucos em Geral nos 40 principais mercados – Detalhado. Dados 2014. Disponível em: <<http://www.citrusbr.com.br/exportadores-citricos/consumo/suco-de-laranja-detalhado-264758-1.asp>>. Acesso em: 25 ago. 2014.
- COSTA, W. S.; SUASSUNA FILHO, J.; MATA, M. E. R. M. C.; QUEIROZ, A. J. Influência da concentração de sólidos solúveis totais no sinal fotoacústico de polpa de manga. *Revista Brasileira de Produtos Agroindustriais*, v. 6, n. 2, p. 141-147, 2004.
- COUTO, M. A. L.; CANNIATTI-BRAZACA, S. G. Quantificação de vitamina C e capacidade antioxidante de variedades cítricas. *Ciência e Tecnologia de Alimentos*, v. 30, supl.1, p. 15-19, 2010.
- GÓMEZ, A.H., HE, Y., PEREIRA, A.G., 2006. Nondestructive measurement of acidity, soluble solids and firmness of Satsuma mandarin using VIS/NIR-spectroscopy techniques. *J. Food Eng.* 77, 313–319.
- INSTITUTO ADOLFO LUTZ. Métodos físico-químicos para análise de alimentos. 4 ed. São Paulo: Instituto Adolfo Lutz, 2008. 1020 p.
- NICOLAÏ, B.M., BEULLENS, K., BOBELYN, E., PEIRS, A., SAEYS, W., THERON, K.I., LAMMERTYN, J., 2007. Nondestructive measurement of fruit and vegetable quality by means of NIR spectroscopy: a review. *Postharvest Biol. Technol.* 46, 99–118.
- PEREIRA, F.M.V.; CARVALHO, A.S.;CABEÇA, L.F.;COLNAGO, A.C. Classification of intact fresh plums according to sweetness using time-domain nuclear magnetic resonance and chemometrics. *Microchemical Journal* 108 (2013) 14–17.
- RIBEIRO, Z. F.; MARCONCINI, L. V.;TOLEDO, I. B.;AZEREDO, R. B. V.;BARBOSA, L. L.;COLNAGO, L. A. Nuclear magnetic resonance water relaxation time changes in banana during ripening: a new mechanism. *Journal of the science of food and agriculture*, London, v. 90, p.2052-2057, 2010.
- S. RAHMATALLAH, Y. Li, H. C. Seton, J. S. Gregory and R. M. Aspden, *Eur. Food Res. Technol.*, 2006, 222, 298.
- SILVA, L. D.; COSTA, R. C.; SUASSUNA FILHO, J.; CARVALHO, L. H. Espectroscopia fotoacústica de alguns polímeros na região do espectro. Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada, 26., 2003, Caxambu, Resumo... UFMG/ENFMC, 2003. v.1, p. 243.
- UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO – USP. Citros colorem Sudeste brasileiro de verde e laranja. *Visão Agrícola*, v. 1, n. 2, p. 90-99, 2004.
- WOLD, S., SJÖSTRÖM, M., ERIKSSON, L., 2001. PLS-regression: a basic tool of chemometrics. *Chemom. Intell. Lab. Syst.* 58, 109–130.



AValiação da Influência do Coeficiente de Dispersão Hidrodinâmica Longitudinal na Modelagem Numérica do Transporte do Fósforo (PO_4^{3-})

V.A. Godoy¹, L.V. Zuquette¹

(1) Universidade de São Paulo, Avenida Trabalhador São-Carlense, 400, 13566-590, São Carlos, SP,
vgodoy@sc.usp.br, lazarusl@sc.usp.br

Resumo: Um dos principais parâmetros utilizados na determinação do transporte de solutos em meios porosos é o coeficiente de dispersão hidrodinâmica longitudinal (D_h). O D_h pode ser obtido por meio de diferentes métodos que influenciam a previsão do transporte. Neste sentido, este trabalho teve como objetivo principal avaliar o impacto do D_h na modelagem numérica do transporte do fósforo (PO_4^{3-}) em meio poroso. Inicialmente o solo foi caracterizado e em seguida realizaram-se ensaios de coluna cujos resultados foram utilizados como parâmetros de entrada no modelo numérico. Utilizou-se o software Geostudio (2004) onde seu pacote SEEP/W foi utilizado para modelagem do fluxo e o CTRAN/W foi utilizado para modelagem do transporte. Os resultados indicam que o valor do D_h pode influenciar significativamente a previsão do transporte do fósforo, sub ou superestimando seu movimento.

Palavras-chave: coeficiente de dispersão hidrodinâmica, fósforo PO_4^{3-} , modelagem numérica.

IMPACT EVALUATION OF THE HYDRODYNAMIC DISPERSION COEFFICIENT IN NUMERICAL MODELLING OF PHOSPHATE TRANSPORT

Abstract: One of the main parameters necessary to determine solute transport in porous media is the hydrodynamic dispersion coefficient (D_h). The D_h can be estimated by different methods that can influence the transport prediction by numerical modeling. In this sense, the purpose of this paper is to evaluate the impact of the hydrodynamic dispersion coefficient in numerical modelling of phosphate (PO_4^{3-}) transport. First, the soil was characterized. Then, column leaching tests were performed and their results were used as input parameters in the numerical model. We used the Geostudio (2004) software to model flow (SEEP/W package) and phosphate transport (CTRAN/W package). The results indicated that the D_h value can significantly influence the forecast of the phosphate movement, under or overestimating its transport.

Keywords: hydrodynamic dispersion coefficient, phosphate (PO_4^{3-}), numerical modeling.

1. Introdução

Pesquisas realizadas em vários países têm mostrado que a irrigação com efluentes, sob situações controladas, tem a capacidade de aumentar a fertilidade dos solos e o desenvolvimento das plantas e de reduzir tanto o consumo de fertilizantes químicos quanto as possibilidades de contaminação das águas superficiais, onde esses efluentes seriam lançados (MOHAMMAD RUSAN; HINNAWI; ROUSAN, 2007; TOZE, 2006). No entanto, segundo Toze (2006) a principal desvantagem da fertirrigação é a possibilidade da inserção de altas concentrações de nutrientes como o fósforo no solo, que seriam transportados para camadas inferiores e atingiriam as águas subterrâneas, contaminando-as e comprometendo o abastecimento e a saúde da população.

Neste sentido, é de fundamental importância que se entenda como o fósforo se movimenta no solo para que a fertirrigação seja planejada de maneira adequada, minimizando os riscos de contaminação. Porém, devido à complexidade envolvida com o transporte de solutos nos solos, o uso de modelagem numérica tem sido essencial nestes tipos de estudos (HAMED; BEDIANT e CONTE, 1996; LI et al., 2005). A modelagem numérica do transporte de solutos é baseada na equação diferencial que rege o transporte de solutos em solos, conhecida como Equação da Advecção-Dispersão (Equação 1).

$$R_d \frac{\partial C}{\partial t} = D_h \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - v \frac{\partial C}{\partial x}, \quad (1)$$

onde R_d representa o retardamento do soluto no solo, C é a concentração do soluto [ML^{-1}], t o tempo [T], x é a distância até a fonte de contaminação [L] e v é a velocidade linear média, que é obtida dividindo-se a densidade de fluxo (velocidade de Darcy, q) pela porosidade efetiva do solo saturado (n_e), ou pelo conteúdo volu-

métrico do solo não saturado (θ). D_h representa o coeficiente de dispersão hidrodinâmica [L^2T^{-1}] e é definido como a associação da dispersão mecânica com a difusão molecular. Ou seja, representa o espalhamento do soluto tanto por diferenças de velocidades de escoamento dos fluidos dentro de poros quanto por gradientes de concentrações (FREEZE; CHERRY, 1979). Os programas de modelagem numérica do transporte de solutos normalmente utilizam a Equação 2 proposta por Bear (1972) para a determinação do D_h :

$$D_h = \alpha_l v + D^*, \quad (2)$$

onde α_l é a dispersividade longitudinal no sentido do fluxo [L] e D^* é o coeficiente de difusão efetiva [L^2T^{-1}], normalmente desconsiderado nos cálculos para solos com altos valores de condutividade hidráulica e velocidade linear média, por ter valores da ordem de $10E-9$ m²/s (PERKINS; JOHNSON, 1963; SHAKELFORD, 1994; FREEZE; CHERRY, 1979). Contudo, além da equação proposta por Bear (1972), existem outros métodos para a determinação do D_h como aqueles propostos por Singh (2002) e Brigham (1974). Cada um desses métodos possui suas vantagens e limitações e podem resultar em valores bastante diferentes entre si, afetando os resultados das modelagens numéricas e, conseqüentemente, a previsão do transporte de solutos (GODOY, 2013). Desta maneira, o principal objetivo deste artigo é avaliar o impacto do valor do coeficiente de dispersão hidrodinâmica, obtidos por dois métodos diferentes, na modelagem numérica do transporte do fosfato.

A área de estudo encontra-se na cidade de Cabralia Paulista, no Estado de São Paulo (Figura 1) e sua escolha se deu porque no ano de 2008 foi instalado um biodigestor anaeróbio de modelo canadense para tratamento do esgoto doméstico e da criação de animais em uma escola desta cidade (Escola Técnica Estadual “Astor de Mattos Carvalho”). Desde que o biodigestor foi instalado, os efluentes gerados, ricos em sódio, amônio e fosfato, são utilizados para irrigar algumas áreas agrícolas da escola, fazendo-se necessário o conhecimento do transporte do fosfato no solo em profundidade. Além disso, geologicamente a região de Cabralia Paulista encontra-se sobre terrenos da Formação Adamantina (Grupo Bauru) e hidrogeologicamente a região insere-se no Aquífero Adamantina, que está presente em grande extensão no Estado de São Paulo e, portanto, sua preservação possui grande importância estratégica.

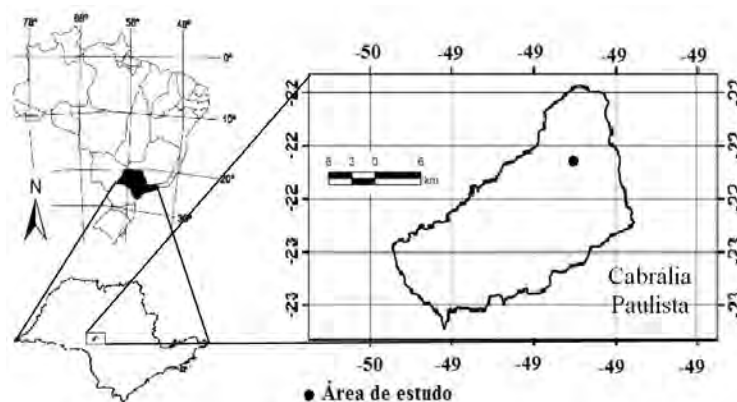


Figura 1. Localização do Município de Cabralia Paulista (SP).

2. Materiais e Métodos

Inicialmente o solo foi caracterizado detalhadamente (física, química e físico-quimicamente). Em seguida, por meio de ensaios de coluna, foram determinados os parâmetros de fluxo i.e. velocidade linear média (v), densidade de fluxo (q) e condutividade hidráulica (K). Depois, foi percolada uma solução de $(NH_4)_2HPO$ com concentração inicial de fosfato de 35 mg/L e então elaborou-se a curva de chegada do fosfato. Com esses ensaios foi possível determinar o D_h por meio de dois métodos. O primeiro deles, proposto por Bear (1961), é o mais utilizado em pesquisas deste tipo e o D_h é determinado de acordo com a Equação 2. O outro método utilizado foi proposto por Brigham (1974) e seu uso é discutido em detalhes por Godoy (2013).

Depois dos ensaios de coluna, realizou-se modelagem numérica por meio do Software Geostudio (2004), onde o SEEP/W foi utilizado para modelagem do fluxo e o CTRAN/W foi utilizado para modelagem do transporte. A malha de elementos finitos e a discretização do tempo foram determinadas levando em consideração os critérios de estabilidade numéricos de Péclet e de Courant, respectivamente. Utilizou-se um gradiente hidráulico constante de 1,5 e porosidade efetiva de 21%. A partir dos ensaios de coluna realizados por Godoy (2013), os valores de D_h obtidos pelo método de Brigham (1974) foi de $8,62E-1$ m²/dia e pelo método de Bear (1961) foi de $7,68E-02$ m²/dia. Considerou-se a existência de adsorção por meio de uma isoterma de Langmuir obtida por Godoy (2013) para o solo estudado, com um retardamento de 7. Apenas para deixar as análises numéricas mais rápidas, analisou-se o movimento do fosfato por 5 dias em uma coluna homogênea de 1m de comprimento, onde 1m representa a superfície do solo.

O Geostudio utiliza a Equação 2 para determinação do D_h , ou seja, os parâmetros de entrada são v e α . Como o objetivo deste trabalho é observar o impacto do D_h no transporte do fosfato, então se utilizou o D_h e a v obtidos experimentalmente para determinar a dispersividade longitudinal (α) parâmetro de entrada no CTRAN/W.

Adotou-se que a dispersividade transversal ao sentido do fluxo (α_t) [L] corresponde a 10 % da dispersividade longitudinal (DOMENICO; SCHWARTZ, 1990). A Tabela 1 contempla os parâmetros de entrada utilizados no modelo.

Tabela 1. Parâmetros de entrada no modelo numérico.

α_l (m) Brigham (1974)	α_l (m) Bear (1961)	α_t (m) Brigham (1974)	α_t (m) Bear (1961)	K (m/dia)
1,69E-1	1.5E-2	1,69E-2	1.5E-3	7.18E-01

3. Resultados e Discussão

A mineralogia do solo é composta por quartzo, caulinita e gibsita. Texturalmente o solo é arenoso (79,4%). Constatou-se a presença de dupla porosidade e de macroporos, que podem influenciar a velocidade do fluxo e o transporte do fosfato. O valor de CTC (1,52 mmol/kg) indica que o material possui baixa capacidade de retenção de cátions por adsorção eletrostática. Os resultados de pH em H₂O e em KCl (5,23 e 4,20 respectivamente) indicam que o solo é ácido. A análise de energia dispersiva mostrou presença de 62,22% de oxigênio, 10,9% de alumínio e 2,26% ferro, que são importantes na adsorção específica de fosfato (HAVLIN, et al., 2005). A Figura 2 mostra a distribuição das concentrações de fosfato (em mg/L) em profundidade (m), no primeiro e no quinto dia da modelagem, para o modelo baseado no D_h obtido pelo método proposto por Bear (1961) e a Figura 3 mostra os mesmos resultados para D_h obtido com o método proposto por Brigham (1974).

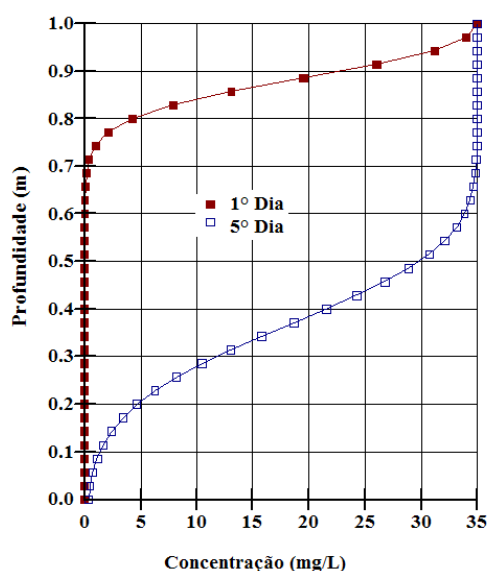


Figura 2. Distribuição da concentração de fosfato com D_h do método de Bear (1961)

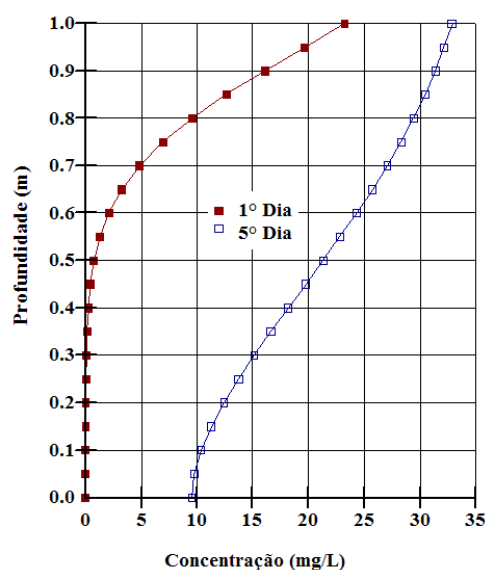


Figura 3. Distribuição da concentração de fosfato com D_h do método de Brigham (1974)

Observa-se nas Figuras 2 e 3 que mesmo se adotando as mesmas condições de contorno para os dois modelos, naquela em que se utilizou o D_h obtido com o método proposto por Brigham (1974) o soluto se movimentou mais rápido do que no modelo em que foi utilizado o D_h de Bear (1961). Desta maneira, nota-se que o D_h pode influenciar fortemente as previsões da movimentação do fosfato, sub ou super estimando sua movimentação. Além disso, para o caso do estudo de um solo natural e geneticamente evoluído é importante que, quando possível, se utilize um modelo mais completo, capaz de considerar as heterogeneidades decorrentes da presença de caminhos preferenciais, como os macroporos identificados na caracterização do material. Com isso nota-se a importância da escolha do método de determinação do D_h , uma vez que cada um deles tem suas vantagens e desvantagens, fazendo-se necessário que o profissional conheça quais deles se ajustam melhor à situação estudada.

4. Conclusões

Com este trabalho pôde-se concluir que a escolha do método de determinação do coeficiente de dispersão hidrodinâmica pode ter impacto significativo na modelagem numérica do fosfato no solo, fazendo com que as previsões sejam sub ou super estimadas, influenciando as estratégias de gestão e remediação das áreas contaminadas.

Agradecimentos

Agradecemos aos professores e aos funcionários da Escola Técnica Estadual “Astor de Mattos Carvalho”, à coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior, por permitirem o desenvolvimento deste trabalho.

Referências

- BEAR, J. Some experiments in dispersion. *Journal of Geophysical Research*, v. 66, n. 8, p. 2455-2467, 1961.
- BRIGHAM, W. E. Mixing equations in short laboratory cores. *Old Society of Petroleum Engineers Journal*, v. 14, n. 1, p. 91-99, 1974.
- DOMENICO, P. A.; SCHWARTZ, F. W. *Physical and chemical hydrogeology*, Wiley. New York, p. 824, 1990.
- FREEZE, R. A.; CHERRY, J. A. *Groundwater*, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, Nova Jersey 1979. 604 p.
- GODOY, V. A. Estudo dos mecanismos de transporte de sódio, fosfato e amônio em colunas indeformadas de material inconsolidado residual de arenitos da Formação Adamantina. 255p. Dissertação (Mestrado), Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, 2013.
- HAMED, M.M.; BEDIANT, P.B.; CONTE, J.P. Numerical stochastic analysis of groundwater contaminant transport and plume containment *Journal of contaminant hydrology*, 1996, 24:1-24
- HAVLIN, J. et al. *Soil fertility and fertilizers: An introduction to nutrient management*. 7ed. Upper Saddle River, NJ: Pearson Prentice Hall, 2005. 515p.
- LI, Y.; LEBOEUF, E.J.; BASU, P.K.; MAHADEVAN, S. Stochastic modeling of the permeability of randomly generated porous media *Advances in Water Resources*, 2005, 28:835-844
- MOHAMMAD, RUSAN, M.J.; HINNAWI, S.; ROUSAN, L. Long term effect of wastewater irrigation of forage crops on soil and plant quality parameters. *Desalination*, v.215, n.1-3, p.143-152. 2007
- PERKINS, T.; JOHNSON, O. A Review of Diffusion and Dispersion in Porous Media, *Society of Petroleum Engineers Journal*, v. 2, p. 70-84, 1963.
- SHACKELFORD, C D. Critical concepts for column testing. *Journal of Geotechnical Engineering*, v. 120, n. 10, p. 1804 -1828, 1994.
- TOZE, S. Reuse of effluent water: benefits and risks. *Agricultural Water Management*, v.80, n.1-3, p.147-159. 2006.



AVANÇOS NO DESENVOLVIMENTO DA INSTRUMENTAÇÃO E CONTROLE DA FERMENTAÇÃO EM ESTADO SÓLIDO

R. F. Fonseca^{1,2}, C. B. Melo², C. S. Farinas^{1,2}, W. H. Kwong², V. Bertucci-Neto¹

(1) Embrapa Instrumentação, Rua XV de Novembro, 1452, 13560-970, São Carlos, SP, rfederico@gmail.com

(2) Departamento de Engenharia Química, UFSCar, Rodovia Washington Luiz, km 235, 13565-905, São Carlos, SP

Resumo: A fermentação em estado sólido (FES) é uma técnica importante para a produção de enzimas para hidrólise de biomassa vegetal. No entanto, a FES apresenta uma série de dificuldades técnicas para se tornar viável em escala industrial. Nesse trabalho são apresentados alguns dos avanços na automação de biorreatores e um estudo da cinética de produção enzimática realizados no Laboratório de Agroenergia da Embrapa Instrumentação que visam superar essas dificuldades. Demonstra-se aqui a possibilidade do aumento da quantidade de enzimas produzidas através da otimização da dinâmica do processo.

Palavras-chave: fermentação em estado sólido, desenvolvimento de processo, hidrólise enzimática, controle robusto.

ADVANCES IN SOLID STATE FERMENTATION DEVELOPMENT

Abstract: Solid state fermentation (SSF) is an important technique for the production of enzymes to hydrolyze vegetable biomass. However, SSF presents a number of technical issues to become feasible on an industrial scale. In this paper it is presented some of the advances achieved in bioreactors automation and a study in the enzymatic production kinetic made in the Laboratório de Agroenergia of Embrapa Instrumentação in order to overcome these issues. Here it is demonstrated the possibility of increasing the amount of enzymes produced by the process dynamics optimization.

Keywords: solid state fermentation, process development, enzymatic hydrolysis, robust control.

1. Introdução

Os primeiros registros dos processos fermentativos estão datados por volta de 6000 a.C. e descrevem a produção de cerveja, vinhos e pães na Babilônia e no Egito. A cerca de 3000 a.C. iniciou-se a fabricação de shoyu na China e no Japão, de queijos e iogurtes nos Balcãs e na Ásia Central. Hoje em dia, esses processos fermentativos são utilizados para a obtenção de produtos de interesse comercial em diversos ramos industriais, como o setor farmacêutico, de alimentos e bebidas, têxtil, na agricultura, dentre outros (Shaechter, 2004). Dentre esses bioprodutos se destaca a produção microbiana de enzimas, por possuírem diversas aplicações e cujo mercado está em crescente evolução, sendo uma alternativa importante aos processos químicos convencionais.

O crescimento microbiano para a produção de enzimas pode ser conduzido através da fermentação submersa (FSm), na qual o meio é constituído basicamente por água e nutrientes nela dissolvidos, ou da fermentação em estado sólido (FES), que é definida como um processo de cultivo de microrganismos em substrato sólido, contendo uma quantidade de água suficiente apenas para manter o crescimento e o metabolismo do microrganismo, caracterizado pela ausência de água livre (Raghavarao, Ranganathan e Karanth, 2003; Holker, Hofer e Lenz, 2004; Singhania *et al.*, 2009).

Atualmente, cerca de 90% de todas as enzimas industriais são produzidas por FSm. Por outro lado, os processos de FES apresentam vantagens quando comparados aos de FSm, pois são capazes de utilizar resíduos agroindustriais sólidos e em alguns casos dispensam esterilização por causa da baixa quantidade de água necessária no processo. Constata-se também uma maior produtividade enzimática quando comparada aos processos de FSm, e, além disso, as enzimas produzidas pela FES são menos susceptíveis a problemas de inibição por substrato e possuem uma maior estabilidade térmica e a variações do pH do meio (Holker, Hofer e Lenz, 2004).

Apesar de apresentar vantagens, a FES ainda não é aplicada em escala industrial devido às dificuldades de controle e monitoração das variáveis durante o processo, sendo algumas das principais: a temperatura, o pH do meio, e a quantidade de água disponível para os microrganismos. Essas dificuldades ocorrem devido à ausência de água livre, a baixa condutividade térmica e heterogeneidade dos substratos sólidos (Sargantanis *et al.*, 1993; Holker e Lenz, 2005).

O objetivo deste trabalho é apresentar como alguns dos avanços realizados pelos colaboradores do Laboratório de Agroenergia da Embrapa Instrumentação contribuem para o desenvolvimento da fermentação em estado sólido - FES. Nesse trabalho será abordada a importância do desenvolvimento da instrumentação, da automação e do controle dos biorreatores de coluna e tambor rotativo.

2. Materiais e Métodos

O desenvolvimento de um sistema de controle preciso para o biorreator de colunas adaptado de (Raimbault e Alazard, 1980) tem sido peça chave no desenvolvimento dos processos de FES. O uso desse tipo de biorreator é particularmente útil, pois é possível realizar estudos com diferentes condições de processo. Com isso, através de planejamentos experimentais criteriosamente realizados, muitas informações a respeito de quais são as melhores condições para a realização do processo são obtidas (Farinas *et al.*, 2011; Vitcosque *et al.*, 2012; Pirota *et al.*, 2013).

Esse biorreator conta atualmente com um sistema de distribuição de fluxo para cada uma das 12 colunas admitidas por vez. Essas colunas apresentam volume máximo de 20mL e têm sido utilizadas para fermentação de cerca de 5 gramas de biomassa. Também conta com um sistema de controle robusto da umidade relativa do ar, do fluxo de ar e da temperatura do processo. A Figura 1 mostra o esquema de controle da umidade relativa do ar.

Atualmente está sendo desenvolvido um biorreator de tambor rotativo (BTR), com capacidade útil aproximadamente 50 vezes maior do que as colunas de fermentação. As soluções técnicas utilizadas no biorreator de colunas, conforme apresentadas na Figura 1, tiveram de ser reelaboradas para que fossem eficientes nesse biorreator. Os principais fatores de mudanças foram o fato das colunas estarem imersas em um banho térmico controlado, enquanto o BTR encontra-se em uma cuba com ar aquecido, além disso, a taxa de fluxo de ar necessária para alimentação desse é proporcional ao aumento da escala, o que gerou dificuldades nas soluções dos problemas de transferências da água para o ar.

Dentre os desafios previstos para o desenvolvimento do BTR encontram-se a elaboração de pás eficientes para agitação e metodologias de aeração que melhorem a eficiência da troca de calor do meio fermentativo. Também será necessário o desenvolvimento de um sistema de otimização e controle do processo em tempo real que considere as variações de temperatura e umidade do meio fermentativo.

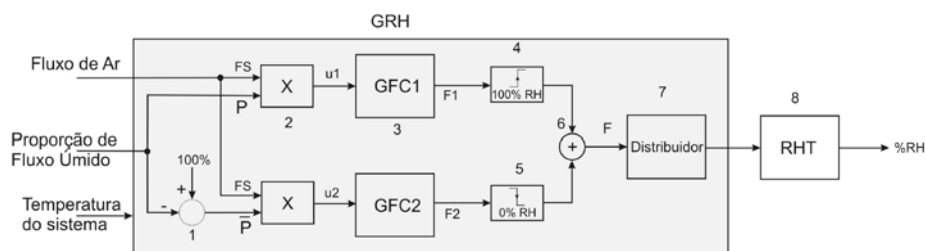


Figura 1: Diagrama de blocos do sistema de aeração do biorreator de FES em malha aberta. 1- Proporção de Fluxo Seco (subtrai do fluxo total a quantidade de fluxo de ar úmido), 2- Multiplicadores de Fluxo por Razão de Fluxo (seco ou úmido), 3- Controladores de Fluxo de Massa, 4- Umidificador de Ar, 5- Secador de ar, 6- Somador de Fluxos, 7- Distribuidor de Fluxo, 8- Sensor de Umidade Relativa e Temperatura do Ar. Ainda se têm a referência de fluxo (Fluxo de Ar), a referência de umidade relativa e a temperatura do sistema, u1 e u2- tensão de controle do controlador de fluxo de massa, F1 e F2- fluxo de ar nas linhas úmida e seca, respectivamente, F- fluxo de ar misturado, %RH- umidade relativa do ar na saída do distribuidor.

Outro fator importante para a viabilização da produção *in situ* é o aumento da produção das enzimas utilizando técnicas de otimização de processo. Para tal, foram estudadas e modeladas as cinéticas do crescimento microbiano e da produção dos metabólitos. O uso de tal modelo para otimização das condições do processo ao longo do tempo mostra a possibilidade de um aumento expressivo na produção das enzimas por quantidade de substrato utilizado. Nesse trabalho foi desenvolvido um algoritmo de busca simples para avaliar qual seria o melhor caminho de ambas as condições ambientais e qual seria a melhor condição inicial para prover a máxima produção possível para o modelo assumido. As Equações de (1) a (7) mostram o modelo utilizado, sendo que a Equação (6) descreve a produção da enzima CMCase enquanto a Equação 7 descreve a produção da enzima Xilanase.

$$\frac{dX_{V_1}}{dt} = \mu X_{V_1} \left(1 - \left(\frac{X_{T_1}}{X_{M_1}} \right)^n \right) - k_d X_{V_1} \quad (1)$$

$$\frac{dX_{T_1}}{dt} = \mu X_{T_1} \left(1 - \left(\frac{X_{T_1}}{X_{M_1}} \right)^n \right) \quad (2)$$

$$\frac{dX_{V_2}}{dt} = \mu X_{V_2} \left(1 - \left(\frac{X_{T_2}}{X_{M_2}} \right)^n \right) - k_d X_{V_2} \quad (3)$$

$$\frac{dX_{T_2}}{dt} = \mu X_{T_2} \left(1 - \left(\frac{X_{T_2}}{X_{M_2}} \right)^n \right) \quad (4)$$

$$CO_2(t) = Y_{XCO_2}(X_{V_1} + X_{V_2}) \quad (5)$$

$$\frac{dC}{dt} = \alpha_1 \frac{dX_{V_1}}{dt} + \alpha_2 \frac{dX_{V_2}}{dt} + \gamma - k_D P \quad (6)$$

$$\frac{dX}{dt} = \alpha \left(\frac{dX_{V_1}}{dt} + \frac{dX_{V_2}}{dt} \right) + \beta (X_{V_1} + X_{V_2}) - k_D P \quad (7)$$

4. Resultados

A Figura 2 mostra, como aplicação do biorreator de colunas desenvolvido, o estudo da cinética da produção enzimática em diversas condições ambientais. O estudo revela que existe uma região de condições ambientais mais apropriadas para fermentação em ambientes heterogêneos, mostrada em vermelho escuro. Nessa figura é mostrada a cinética do produto entre as enzimas Xilanase e CMCase respectivamente amostradas em 24, 48 e 72 horas de fermentação, respectivamente (a), (b) e (c), pelo microrganismo *Aspergillus niger* 3T5B8.

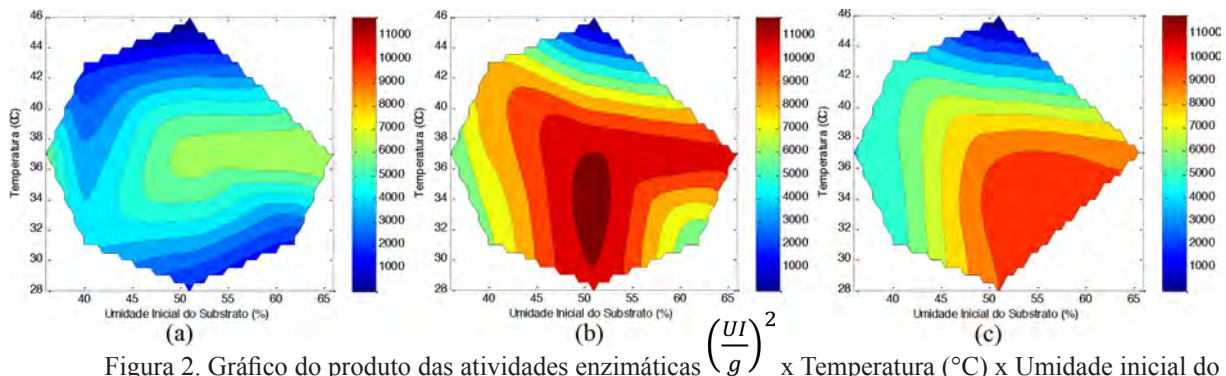


Figura 2. Gráfico do produto das atividades enzimáticas $\left(\frac{UI}{g}\right)^2$ x Temperatura (°C) x Umidade inicial do substrato em: 24h (a), 48h (b) e 72h (c) obtidos por FES em biorreator de colunas. A barra lateral das figuras indica a cor referente ao produto das atividades enzimáticas de cada nível da superfície de resposta.

A Figura 3 (a) e (b) mostram respectivamente o resultado da simulação das condições ótimas para o processo ao longo do tempo e a simulação da produção das enzimas.

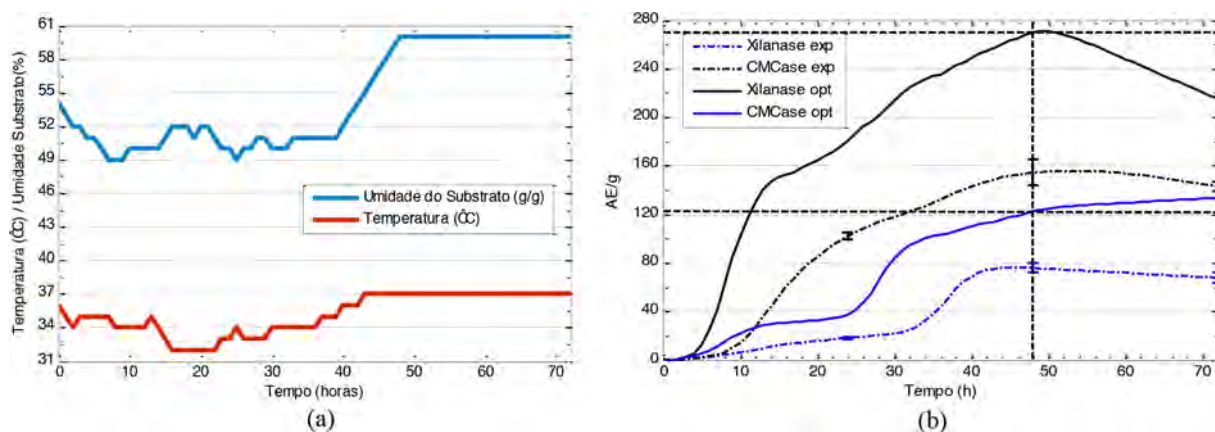


Figura 3. Resultado da otimização das condições ambientais do processo (a) e comparação entre a simulação do modelo nas condições experimentais de maior produção e produção enzimática nas condições otimizadas do processo (b).

5. Conclusões

Tanto o modelo ajustado, quanto a otimização da dinâmica das condições ambientais do processo ainda não foram validados, todavia, essas hipóteses mostram-se promissoras para o desenvolvimento da fermentação em estado sólido. Consequentemente, os avanços no conhecimento do processo são um passo a mais na direção de se tornar viável o uso da FES na produção em escalas maiores.

Agradecimentos

À CAPES e ao CNPq pelas bolsas e suporte à pesquisa. Ao ex-estagiário Flávio César Freire Baleeiro e aos técnicos Luís Aparecido de Godoy e Jorge Luiz Novi da Embrapa Instrumentação que deram o suporte da pesquisa.

Referências

- FARINAS, C. et al. Modeling the effects of solid state fermentation operating conditions on endoglucanase production using an instrumented bioreactor. *Industrial Crops and Products*, v. 34, n. 1, p. 1186-1192, JUL 2011 2011. ISSN 0926-6690.
- HOLKER, U.; HOFER, M.; LENZ, J. Biotechnological advantages of laboratory-scale solid-state fermentation with fungi. *Applied Microbiology and Biotechnology*, v. 64, n. 2, p. 175-186, APR 2004 2004. ISSN 0175-7598.
- HOLKER, U.; LENZ, J. Solid-state fermentation - are there any biotechnological advantages? *Current Opinion in Microbiology*, v. 8, n. 3, p. 301-306, Jun 2005. ISSN 1369-5274. PIROTA, R. D. P. B. et al. Enhancing xylanases production by a new Amazon Forest strain of *Aspergillus oryzae* using solid-state fermentation under controlled operation conditions. *Industrial Crops and Products*, v. 45, p. 6, 2013.
- RAGHAVARAO, K.; RANGANATHAN, T.; KARANTH, N. Some engineering aspects of solid-state fermentation. *Biochemical Engineering Journal*, v. 13, n. 2-3, p. 127-135, MAR 2003 2003. ISSN 1369-703X.
- RAIMBAULT, M.; ALAZARD, D. CULTURE METHOD TO STUDY FUNGAL GROWTH IN SOLID FERMENTATION. *European Journal of Applied Microbiology and Biotechnology*, v. 9, n. 3, p. 199-209, 1980 1980. ISSN 0340-2118.
- SARGANTANIS, J. et al. EFFECT OF OPERATING-CONDITIONS ON SOLID SUBSTRATE FERMENTATION. *Biotechnology and Bioengineering*, v. 42, n. 2, p. 149-158, Jun 1993. ISSN 0006-3592. SHAECHTER, M. *The Desk Encyclopedia of Microbiology*. Elsevier Academic Press, 2004. 1169.
- SINGHANIA, R. R. et al. Recent advances in solid-state fermentation. *Biochemical Engineering Journal*, v. 44, n. 1, p. 13-18, Apr 2009. ISSN 1369-703X.
- VITCOSQUE, G. L. et al. Production of Biomass-Degrading Multienzyme Complexes under Solid-State Fermentation of Soybean Meal Using a Bioreactor. *Enzyme Research*, v. 2012, p. 9 p, 2012.



FUNÇÃO DE PEDOTRANSFERÊNCIA BASEADA EM *ENSEMBLE* DE ROTAÇÃO PARA ESTIMATIVA DA RETENÇÃO DE ÁGUA NO SOLO

E.J. Ferreira¹, A.A. Netto¹, S. Crestana¹

(1) Embrapa Instrumentação, Rua XV de novembro, 1452, 13560-970, São Carlos, SP, ednaldo.ferreira@embrapa.br, nettoangelotti@yahoo.com.br, silvio.crestana@embrapa.br

Resumo: A estimativa da capacidade de retenção de água de um solo é uma propriedade importante à atividade agrícola por estar intrinsecamente relacionada com a disponibilidade de água às plantas, estresse hídrico, condutividade hidráulica, manejo de irrigação, entre outras. Os métodos experimentais para levantamento das curvas de retenção de água são relativamente precisos, mas demandam tempo, equipamentos de custos elevados e aderência à realidade de campo. O desenvolvimento de *Funções de Pedotransferência* (FPTs) para estimar a retenção da água a partir propriedades básicas (trivialmente adquiridas) tem sido uma área de pesquisa intensa nas últimas décadas. Nesse sentido, os métodos para construção de *ensemble* de *Redes Neurais Artificiais* (RNAs) merecem destaque pelo potencial de ampliar a acurácia e a precisão das FPTs induzidas. Resultados promissores para aplicações de diversas naturezas têm sido obtidos por *ensembles* construídos por um método denominado “baseado em rotação” (RB: *Rotation-Based*). Nesse contexto, o propósito deste trabalho foi avaliar o desempenho do método RB para construção de *ensemble* de RNAs visando estimar a retenção de água em solos da microbacia hidrográfica do ribeirão Canchim (São Paulo). Os resultados de validação mostraram que o RB obteve erro absoluto significativamente inferior (p -valor $< 0,05$) ao de uma RNA e a outro método de *ensemble* (*Bagging*). A variância também foi reduzida pelo método RB e o coeficiente de determinação médio foi superior a 0,9. Esses resultados indicam que o RB é um método promissor e adequado para aumento da exatidão e precisão das FPTs.

Palavras-chave: pedotransferência, *ensembles*, redes neurais, retenção de água, *rotation-based*.

PEDOTRANSFER FUNCTION BASED ON ROTATION-BASED ENSEMBLE FOR ESTIMATION OF SOIL WATER RETENTION

Abstract: The water holding capacity of a soil is an important property for agricultural activity due to its intrinsic relation with water availability to plants, water stress, hydraulic conductivity, irrigation management, among others. Experimental methods for fitting curves of water retention are relatively accurate but they demand time, costs with equipment and adherence to field. The development of Pedotransfer Functions (PTFs) for estimation of water retention from basic properties (trivially acquired) has been an intensive research area in recent decades. In this sense, methods for building an ensemble of Artificial Neural Networks (ANN) are highlighted because of the potential for improving the accuracy and precision of PTFs. Promising results for several applications have been obtained by using ensembles built by a method called *Rotation-based* (RB). In this context, the purpose of this study was the performance evaluation of the RB method for building an ensemble of ANNs aiming to estimate water retention in soils from the watershed Canchim (São Paulo). The results obtained from validation experiments showed that RB method obtained an absolute error significantly smaller (p -value < 0.05) compared to an ANN and also to another ensemble method (*Bagging*). The variance was reduced by using RB and the coefficient of determination was greater than 0.9. These results indicate that RB method is suitable for increasing the accuracy and precision of PTFs.

Keywords: pedotransfer, ensembles, neural networks, retention of water, rotation-based.

1. Introdução

A premente expansão da produção agrícola mundial tem produzido impactos importantes nos solos, especialmente nos países como o Brasil, que tem o negócio da agricultura como motor imane da economia. A intensificação da produção de alimentos está diretamente relacionada com uso da água. O produtor rural expande a produção agrícola por meio, dentre outras, do manejo de irrigação. Estima-se que aproximadamente 64% da água doce utilizada pelo homem são destinadas à irrigação (GUERRA et al., 2004).

Os levantamentos realizados em solos brasileiros exibem um quantitativo relativamente abundante de dados químicos e morfológicos, mas ainda tímidos em termos das propriedades hídricas. A capacidade de retenção de água em potenciais mátricos específicos e a condutividade hidráulica são propriedades importantes por permitir a mensuração do fluxo de água e dos solutos na região não saturada de um solo. A estimativa da capacidade de

retenção de água de um solo é deveras crucial aos estudos de disponibilidade de água às plantas, delineamento dos projetos de irrigação e drenagem, infiltração, condutividade hidráulica, estresse hídrico e movimento de solutos. As curvas de retenção de água do solo descrevem a relação entre conteúdo de água e o potencial matricial, possibilitando a obtenção de outras propriedades inerentes. Por outro lado, os métodos experimentais para elaboração dessas curvas geralmente demandam tempo considerável, requerem equipamentos onerosos e/ou, ainda, apresentam ligeira inadequação à realidade de campo (WILLIAMS et al., 1992; OLIVEIRA e SARVASI, 1997). Nesse sentido, o desenvolvimento de modelos de regressão capazes de estimar a retenção de água a partir de propriedades básicas do solo, de obtenção trivial e de baixo custo, tem sido uma área de interesse que Bouma (1989) denominou como *Funções de Pedotransferência* (FPTs). Diversas abordagens têm sido utilizadas para tratar as FPTs, nem sempre gerando os mesmos resultados. Tomasella e colaboradores (2003), utilizando-se de uma ampla base de dados de retenção de água de solos brasileiros, desenvolveram FPTs comparando-se dois métodos donde um deles mostrou-se superior.

No bojo das pesquisas com FPTs, modelos de regressão baseados em Redes Neurais Artificiais (RNAs) têm recebido destaque por demonstrarem desempenhos superiores nas estimativas da retenção de água (SCHAAP e BOUTEN, 1996; PACHEPSKY et al., 1996). As RNAs são modelos computacionais inspirados na estrutura e funcionamentos dos neurônios biológicos. Uma fase de treinamento confere à RNA a capacidade de reconhecer padrões e classificá-los. O poder de indução da natureza matemática inerente aos dados torna as RNAs capazes de ajustar desde funções matemáticas simples a funções de alta complexidade, espectro que inclui qualquer FPT. Um dos modelos de RNAs utilizado como FPT tem sido a MLP (do inglês: *MultiLayer Perceptron*) treinada pelo algoritmo *backpropagation* (RUMELHART et al., 1986). As MLPs aplicadas à retenção de água têm mostrado resultados superiores (NETTO, 2007).

Outra maneira de aumentar a exatidão e a precisão de FPTs é por meio dos denominados *ensembles de modelos*. Um *ensemble* é um modelo composto por versões acuradas e diversificadas de FPTs (ao invés de uma única função). A média das respostas providas por todos os modelos componentes é, tipicamente, a resultante provida pelo *ensemble*. Em geral, a vantagem de adotar *ensembles* é o aumento da acurácia e/ou da precisão das estimativas. Netto (2007) avaliou uma FPT baseada em um *ensemble* de MLPs, construído pelo método clássico conhecido como *Bagging* (BREIMAN, 1996). Corroborando a teoria, os resultados por ele obtidos foram ligeiramente melhores do que com apenas uma MLP.

Recentemente, um novo método para construção de *ensembles*, denominado “baseado em rotação” (RB, do inglês *Rotation-Based*), tem demonstrado desempenho superior a outros clássicos (RODRÍGUEZ; ALONSO, 2004), incluindo *Bagging*. O método RB produz resultados promissores por meio da diversificação de rotações proporcionadas por transformações baseadas na extração de componentes principais. Ante a esse potencial de desempenho superior, o propósito deste trabalho foi avaliar o método RB na tarefa de ajustar uma FPT baseada em um *ensemble* de MLPs para estimar a retenção de água em solos de uma microbacia de São Paulo.

2. Materiais e Métodos

Os solos utilizados foram amostrados da microbacia hidrográfica do ribeirão Cachim sob três diferentes condições de manejo: sem cobertura vegetal; com cobertura; e de mata. As classes de solos foram: Latossolo Vermelho Eutrófico e Distrófico, Nitossolo Vermelho Eutrófico e Latossolo Vermelho-Amarelo Distrófico. Para cada classe-manejo, uma trincheira foi cavada para coleta de amostras indeformadas em cinco profundidades: 0,1, 0,2, 0,3, 0,4 e 0,6m. A determinação da retenção de água de cada tripla *classe-manejo-profundidade* dos solos foi realizada pelo método padrão da câmara de Richards, submetendo-os às tensões de 0,001; 0,033; 0,10; 0,30 e 1,5 MPa.

As determinações das frações de argila, silte e areia para cada *classe-manejo-profundidade* foram realizadas com auxílio de um analisador granulométrico (VAZ et al., 1999). A densidade do solo foi obtida por meio dos procedimentos propostos por Lemos e Santos (2002). Dessa forma, a base de dados utilizada neste trabalho foi constituída por 275 amostras, instanciadas para cada *classe-manejo-profundidade* para as variáveis independentes (propriedades básicas) de profundidade, tensão (θ), densidade, areia, silte e argila; assim como para a variável dependente da retenção de água, obtida pelo método padrão. A referida base de dados foi a mesma utilizada por Netto (2007), excluindo o atributo de resistência à penetração do solo.

Para análises e comparações foi utilizada a ferramenta Weka (HALL et al., 2009). O procedimento de validação cruzada em 10 *folds* foi repetido 10 vezes para obtenção das estimativas de desempenho em múltiplas aleatorizações de particionamento. Os desempenhos obtidos pelo *Backpropagation* (BP-MLP), *Bagging* e RB foram comparados estatisticamente usando o teste *t-pareado modificado* com nível de significância de 5%. A métrica de desempenho adotada foi o Erro Absoluto Médio (EAM). O coeficiente de determinação (r^2) médio foi calculado para elucidar a força da relação entre valores medidos e preditos pelos modelos.

Os parâmetros dos métodos *Bagging* e RB foram os predefinidos no Weka. Os tamanhos dos *ensembles* foram de 50 MLPs. As topologias das MLPs foram as mesmas para todos os algoritmos avaliados: 6 elementos na camada de entrada; 3 neurônios na camada intermediária e 1 neurônio na camada de saída. Foram utilizadas 10000 épocas no treinamento. Os demais parâmetros do algoritmo *Backpropagation* foram aqueles predefinidos na ferramenta.

3. Resultados e Discussão

Os EAMs e seus respectivos desvios das estimativas de θ , obtidos para os três métodos (algoritmos), são apresentados na Figura 1. Os métodos BP-MLP, *Bagging* e RB foram comparados, par-a-par, para diferenças estatisticamente significativas ($\alpha=0,05$). Os círculos internos às barras indicam que o EAM da respectiva barra do método foi significativamente menor do que os EAMs dos métodos equivalentes às cores de preenchimento dos círculos.

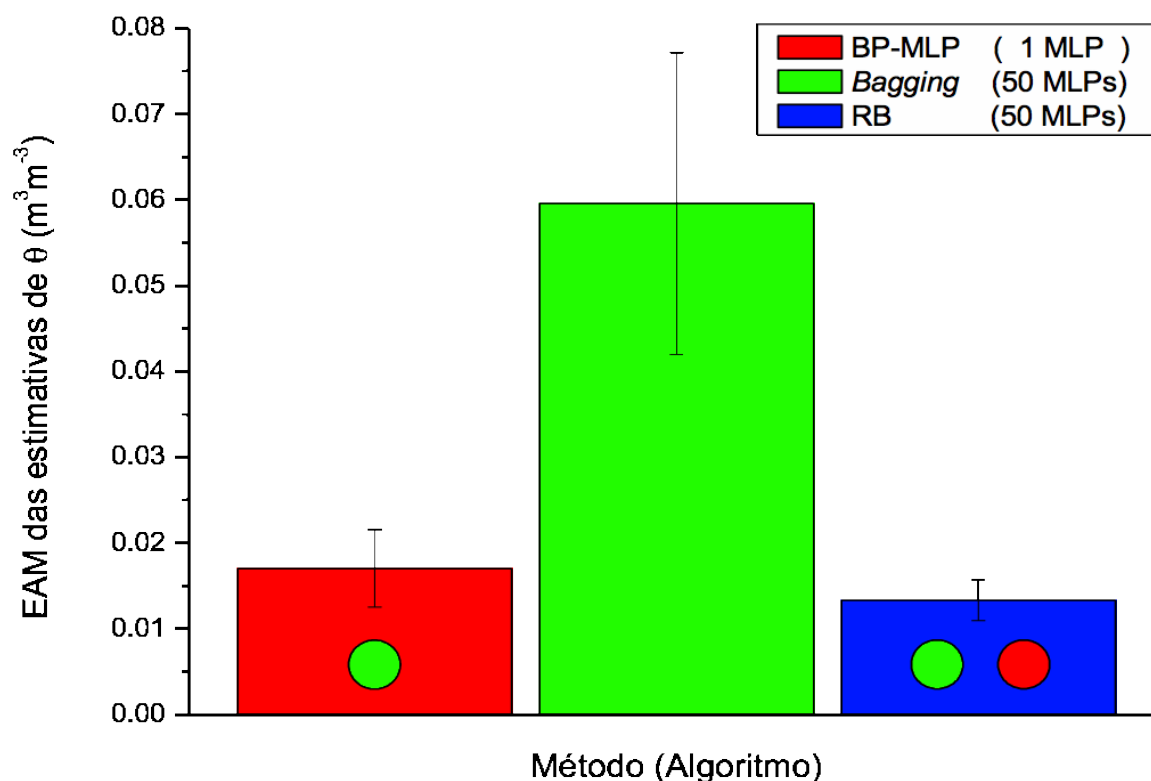


Figura 1. Desempenho em validação cruzada dos métodos na estimativa de retenção de água.

Diferentemente dos resultados obtidos por Netto (2007), *Bagging* apresentou o pior desempenho na comparação com BP-MLP e, ainda mais acentuado, com RB, exibindo EAM (0,059) significativamente superior aos demais nas comparativas resultantes do teste *t*. Por outro lado, o método RB apresentou um EAM (0,013) ligeira, mas significativamente menor na comparação com BP-MLP e, de maneira ainda mais discrepante, com respeito a *Bagging*; corroborando a superioridade esperada em relação aos demais.

Os desvios (desvio padrão) exibidos no topo das barras do gráfico da Figura 1 também indicam que o método RB apresenta uma variância (0,0024) ligeiramente inferior ao de BP-MLP (0,0045) e consideravelmente menor em relação a *Bagging* (0,0176). Adicionalmente, os coeficientes de determinação médios de BP-MLP, *Bagging* e RB foram, respectivamente, 0,88; 0,17 e 0,91. Esses achados indicam que o método RB, além da maior exatidão, contribui para maior precisão (menor variabilidade) das estimativas da retenção de água no solo.

4. Conclusões

O método RB tem apresentado resultados promissores em aplicações de diversas naturezas. Neste trabalho o RB foi avaliado no desempenho de uma FPT com dados de uma microbacia hidrográfica de São Paulo. Os resultados obtidos são animadores. O EAM de validação estimado foi inferior a $0,015 \text{m}^3 \text{m}^{-3}$, valor significativamente menor do que os demais métodos considerados nas comparativas. A variância também sofreu redução importante e o coeficiente de determinação médio (0,91) foi o maior em relação aos demais. Os resultados obtidos induzem duas asserções: (1) o método RB é promissor para construção de FPTs baseadas em *ensembles* de maiores acurácia e precisão; (2) a FPT baseada no *ensemble* construído pelo RB permite uma estimativa relativamente acurada e precisa da retenção de água dos solos similares aos obtidos na microbacia hidrográfica do Canchim e, consequentemente, a elaboração das curvas de retenção.

Agradecimentos

Ao CNPq pelo apoio financeiro que viabilizou as coletas em campo.

Referências

- BOUMA, J. Using soil survey data for quantitative land evaluation. *Advances in Soil Science*, v. 9, p. 177-213, 1989.
- BREIMAN L. Bagging predictors. *Machine Learning*, v. 24, p. 123-140, 1996.
- GUERRA, A.F.; LIMA, J.E.F.W.; RODRIGUES, L.N. Água e irrigação. In: *Agroanalysis: Embrapa: excelência no agronegócio brasileiro*. FGV, ed. especial, v. 24, p. 12-13, 2004.
- HALL, M. et al. The weka data mining software: an update. *SIGKDD Explor. Newsl.*, ACM, New York, NY, USA, v. 11, p. 10–18, November 2009. ISSN 1931-0145.
- LEMOES, R.C.; SANTOS, R.D. Manual de descrição e coleta de solo no campo. 4ed. Viçosa: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2002. 83p.
- NETTO, A. A. Estimativa da retenção de água no solo a partir do uso de equipamentos não convencionais, redes neurais artificiais e funções de pedotransferência. 2007. (Tese de Doutorado), Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos.
- OLIVEIRA, L.F.C.; SARVASI, F.O.C. Determinação da curva de retenção de umidade de um latossolo vermelho-escuro da região de Alfenas por tensiometria. *Ciência e Agrotecnologia*, v. 21, p. 91-95, 1997.
- PACHEPSKY, Y. A.; TIMLIN, AD.; VARALLYAY, G. Artificial neural networks to estimate soil water retention from easily measurable data. *Soil Science Society of America Journal*, v. 60: 727-733, 1996.
- RODRÍGUEZ, J. J.; ALONSO, C. J. Rotation-based ensembles. In: *Current Topics in Artificial Intelligence: 10th Conference of the Spanish Association for Artificial Intelligence*. [S.l.]: Springer, 2004. p. 498–506.
- RUMELHART, D. E.; HINTON, G. E.; WILLIAMS, R. J. Learning representation by back-propagating errors. *Nature*, London, v. 323, p. 533-536, 1986.
- SCHAAP, M.; BOUTEN, W. Modeling water retention curves of sandy soils using neural networks. *Water Research Resource*, v. 32, p. 3033-3040, 1996.
- TOMASELLA et al.,. Comparison of two techniques to develop pedotransfer functions for water retention. *Soil Sci. Am. J.*, p. 1085-1092, v. 67, 2003.
- VAZ, C.M.P.; NAIME, J.M.; MACEDO, A. Soil particle size fractions determined by gamma-ray attenuation. *Soil Science*, v. 164, p. 403-410, 1999.
- WILLIAMS, R.D.; AHUJA, L.R.; NANEY, J.W. Comparison of methods to estimate soil water characteristics from soil texture, bulk density, and limited data. *Soil Science*, v.153, p.172-184, 1992.



USO DA TOMOGRAFIA COMPUTADORIZADA DE RAIOS X PARA A GERAÇÃO DE MEIOS POROSOS ARTIFICIAIS

E.H. Zubeldia¹, L.C. de S.M.Ozelim¹, C.L. Tseng², S. Crestana³, A.L.B. Cavalcante¹

- (1) Universidade de Brasília, Campus Darcy Ribeiro, 70910-900, Brasília, DF, ehzubeldia@aluno.unb.br, luanoz@gmail.com, abrasil@unb.br
(2) Universidade de São Paulo, USP, Avenida Trabalhador São-Carlense, 400, 13566-590, São Carlos, SP, chientlt86@gmail.com
(3) Embrapa Instrumentação, Rua Quinze de Novembro, 1452, Centro, 13560-970, São Carlos, SP, silvio.crestana@embrapa.br

Resumo: A tomografia computadorizada (TC) é uma técnica não destrutiva que permite a visualização bi e tridimensional de objetos. Portanto, a técnica de TC mostra-se como uma ferramenta valiosa para o estudo do solo, principalmente, em estado indeformado. Neste trabalho utilizou-se a TC de Raios-X para adquirir imagens de três materiais diferentes: esferas de vidro, areia pura e um solo de textura areia argilosa. O estudo teve como objetivo caracterizar o solo a partir das imagens reconstruídas dos materiais. Para esse propósito foram avaliados dois parâmetros. No primeiro foi considerada a relação entre a área de sólidos e a área total das imagens, enquanto o segundo foi o alinhamento dos vazios em quatro direções dentro da imagem. Dessa forma, as principais características que influenciam na percolação de um fluido num meio poroso saturado foram quantificadas. Os experimentos realizados mostraram que: 1) os parâmetros implementados para a caracterização do solo são sensíveis à diminuição da resolução das imagens tomográficas e ao alinhamento dos poros; 2) as amostras de solo com textura areia argilosa mostraram uma clara tendência ao alinhamento vertical dos poros, enquanto as amostras de vidro e areia pura exibiram um comportamento com maior tendência à isotropia.

Palavras-chave: tomografia computadorizada de Raios-X, meio poroso, fluxo.

THE USE OF X-RAY COMPUTED TOMOGRAPHY FOR ARTIFICIAL POROUS MEDIA GENERATION

Abstract: Computed tomography (CT) is a non-destructive technique that allows bi and three-dimensional visualization of objects. Therefore, the CT technique has been shown as a valuable tool for the study of soil, mainly at the undisturbed state. This paper presents the use of the X-ray CT to acquire images of three different materials: glass beads, pure sand and loamy sand soil. The aim of this study was to characterize the soil from the reconstructed images, using two proposed parameters. The first considered the relationship between the solid area and the total area of the image, while the second parameter was the alignment of the gaps in the four directions within the image. Thus, the main characteristics that influence the fluid percolation in a saturated porous medium were quantified. The experiments have shown that: 1) the parameters implemented for the characterization of soil are sensitive according to decreased resolution of CT images and the alignment of pores; 2) loamy sand soil samples showed a marked tendency towards vertical alignment of pores, while the glass samples and pure sand behavior exhibited a greater tendency to isotropy.

Keywords: X-Ray computed tomography, porous media, flux.

1. Introdução

No campo da ciência dos solos, o uso de modelos matemáticos aplicados ao fluxo das águas subterrâneas é cada vez mais frequente. De forma geral, os modelos matemáticos tentam descrever os processos físicos por meio de equações matemáticas. Nas últimas décadas, alguns métodos numéricos para o estudo de fluxo em meios porosos na escala dos grãos (mesoescala) têm sido desenvolvidos. Dentre eles podem ser citados o Método Lattice Gas Automata (LGA, em inglês) (BANDMAN, 2011) e o Método Lattice-Boltzmann (MLB) (MANWART et al., 2002). Esses métodos têm sido utilizados para avaliar o efeito da heterogeneidade do meio na permeabilidade (MANWART et al. 2002) e têm correlacionado os parâmetros usados na descrição macroscópica do fluxo em meios porosos, p.ex. permeabilidade, tortuosidade e porosidade (KOPONEN et al. 1997).

No entanto, as simulações têm sido realizadas em meios artificiais formados, principalmente, pela disposição de figuras geométricas (círculos ou paralelepípedos). Outras formas mais avançadas são realizadas por meio de fractais (WU et al., 2004), ou de autômatos celulares (AC) (BANDMAN, 2011).

O avanço das técnicas de aquisição e visualização de imagens tridimensionais do solo abriram caminho no desenvolvimento de técnicas de geração artificial do meio, incorporando parâmetros mais realísticos (MATRECANO, 2011; GAN; WANG, 2012). A tomografia computadorizada (TC) de Raios X, introduzida no Brasil por Crestana (1985), é um dos procedimentos mais utilizados para a visualização da estrutura do solo. A técnica tem a grande vantagem de ser não destrutiva, permitindo visualizar amostras indeformadas do meio poroso.

O desenvolvimento dos chamados micro-TC, que apresentam resoluções de até um micron, permitiu grandes avanços no estudo e caracterização da estrutura interna dos meios porosos (MATRECANO, 2011; VAZ et al. 2011; TSENG, 2013). Zubeldia (2013) propôs uma metodologia para a geração de meios artificiais por meio de autómatos celulares, a partir de imagens de solo obtidas por micro-TC.

Neste estudo, foram estudados três materiais diferentes: esferas de vidro, areia e solo com textura areia argilosa. Imagens desses materiais foram obtidas por meio de micro-TC de raios X. Dois parâmetros foram propostos para caracterizar o solo a partir das imagens reconstruídas. Os parâmetros podem ser utilizados como dados de entrada para a geração de domínios porosos artificiais que possam ser utilizados para realizar simulações por meio de métodos numéricos na escala dos grãos.

2. Materiais e Métodos

As esferas de vidro foram fornecidas pela Embrapa Instrumentação Agropecuária - Unidade de São Carlos (SP). Foram utilizadas esferas de 0.5 mm e 1 mm de diâmetro. A areia empregada foi fornecida pelo Laboratório de Geotecnia da UnB. O material foi peneirado, as frações superiores a 1.19 mm (peneira 16) e inferiores a 0.25 mm (peneira 60) foram removidas. O solo de textura areia argilosa foi coletada na Estação de Tratamento de Esgoto (ETE) Melchior, dependência da Companhia de Saneamento Ambiental do Distrito Federal (CAESB), localizado em Samambaia, DF. Um bloco de material indeformado foi coletado a uma profundidade de 1m, abrindo um poço, segundo o estabelecido pela NBR 9604/86. Do bloco retirado foram moldados vários corpos de prova de 8 mm de diâmetro para serem analisados na TC.

A aquisição das projeções e a reconstrução de imagens bidimensionais foram feitas utilizando um microtomógrafo de raios-X de quarta geração, modelo SkyScan 1172, da Embrapa Instrumentação Agropecuária - São Carlos. Para a reconstrução das imagens utilizou-se o software NRecon versão 1.6.8.0, pertencente ao pacote de análise do equipamento SkyScan.

O processamento foi realizado utilizando o software DataViewer, versão 1.3.2, que faz parte do pacote de análise do equipamento SkyScan. Cinco imagens coronais de cada amostra foram exportadas em formato Bitmaps (BMP) para sua posterior segmentação no software Wolfram Mathematica®, versão 9.0.

Dois parâmetros foram propostos para caracterizar as imagens obtidas. O primeiro, denominado Razão de Ocupação Binária (ROB), leva em conta a relação entre a área de sólidos e a área total das imagens. Para imagens binárias, é definido como:

$$ROB = \frac{p}{p + b} \quad (1)$$

onde, p e b representam a quantidade de pixels pretos e brancos, respectivamente.

O segundo parâmetro, denominado Grau de Anisotropia (GA), considera o alinhamento dos vazios em quatro direções dentro da imagem. Em um corpo formado por duas fases (p.ex. solo e ar, ou trabécula e medula), o método consiste, basicamente, na medição do comprimento médio de uma das fases ao longo de uma linha que atravessa o corpo. Para o cálculo do parâmetro de anisotropia em imagens binárias, uma série de linhas paralelas a uma direção (ω) é desenhada. Conta-se o número de interseções dessas linhas com a interface dos materiais e finalmente, o parâmetro de anisotropia na direção selecionada, $MIL(\omega)$, é dado por (SKYSCAN, 2005).

$$MIL(\omega) = \frac{L}{I(\omega)} \quad (2)$$

Os parâmetros propostos (ROB e GA) visam quantificar a distribuição espacial dos vazios do meio poroso, que exerce grande influencia no comportamento do fluxo num meio saturado. Estes podem ser utilizados como variáveis de entrada para a geração de um meio poroso artificial, por meio de alguma técnica computacional. A vantagem da geração artificial é que permite criar domínios de qualquer tamanho e escala. Assim, as condições do domínio podem ser adaptadas às condições de qualquer experimento numérico, desde que os parâmetros do meio artificial coincidam com os do meio real. Outros parâmetros podem ser propostos para uma caracterização mais completa do solo.

3. Resultados e Discussão

Na Tabela 1 são apresentados os resultados dos cálculos dos parâmetros ROB e GA para as imagens obtidas em cada experimento tomográfico. Observa-se que com a diminuição da resolução (tamanhos de pixel maiores), o valor da ROB diminui também. Por exemplo, a ROB média da amostra Areia 1 é menor do que a da Areia

2, embora ambas as amostras pertençam ao mesmo corpo de prova (A-1). O mesmo fenômeno pode ser observado ao comparar o valor médio da ROB das amostras Areia argilosa 1 e Areia argilosa 2. Isto se deve ao fato de que resoluções maiores conseguem captar um maior número de poros, enquanto a redução da resolução faz com que os poros menores não possam ser percebidos.

Tabela 1. Parâmetros representativos das imagens tomográficas.

Amostra	Corpo de Prova	Tamanho do pixel	ROB [#]	COV	Grau de anisotropia (GA) [#]	COV
Vidro 0.5	V-1	5.9 μm	0.455	1.20	0.314	1.40
Vidro 1	V-2	5.9 μm	0.434	5.22	0.342	2.60
Areia 1	A-1	14.5 μm	0.454	5.55	0.363	4.97
Areia 2	A-1	5.9 μm	0.500	1.68	0.327	2.60
Areia 3	A-2	5.9 μm	0.460	3.42	0.344	3.50
Areia Argilosa 1	Arg-1	2.2 μm	0.531	5.84	0.580	2.67
Areia Argilosa 2	Arg-1	9.8 μm	0.152	11.87	0.421	1.70

[#] média dos valores calculados em cinco imagens coronais obtidas para cada amostra.

Na Figura 1 é apresentada a rede de poros das duas amostras de areia argilosa, reconstruídas a partir de experimentos tomográficos feitos no mesmo corpo de prova com duas resoluções diferentes. Com a resolução maior (Figura 1a) a rede poros é visivelmente bem conectada, enquanto que a resolução menor (Figura 1b) gerou uma rede de poros muito mais pobre, sendo que muitos deles estão isolados.

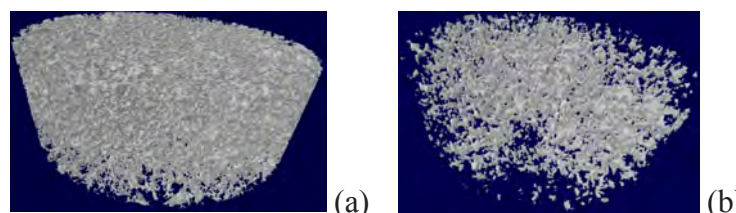


Figura 1. Rede de poros do corpo de prova "Arg-1": a) *Areia argilosa 1*, tamanho de pixel: 2.2 μm ; b) *Areia argilosa 3*, tamanho de pixel: 9.8 μm

A análise do GA, como esperado, mostrou que as amostras de vidro e areia apresentam uma maior tendência à isotropia. No caso do GA das argilas os valores são um pouco mais elevados, mas ainda bastante distantes do valor máximo 1, que indica a anisotropia total.

4. Conclusões

Analisando-se os resultados obtidos, conclui-se que:

A tomografia computadorizada é uma ferramenta valiosa para a caracterização do solo como material poroso. No entanto, deve ser usada criteriosamente, já que a resolução máxima do equipamento estabelece um limite para os objetos que podem ser visualizados, impedindo, por exemplo, visualizar microporos nos materiais argilosos.

Os parâmetros implementados para a caracterização do solo, mostraram-se sensíveis à diminuição da resolução das imagens tomográficas. A avaliação do parâmetro de ocupação (ROB) em imagens tomográficas do mesmo corpo de prova, obtidas com resoluções diferentes, mostrou que com a diminuição da resolução, a área de poros visualizada nas imagens, é menor.

As amostras de solo de textura areia argilosa mostraram uma clara tendência ao alinhamento vertical dos poros, enquanto as amostras de vidro e areia pura exibiram um comportamento com maior tendência à isotropia.

Agradecimentos

Os autores gostariam de agradecer à Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Ensino Superior e a Embrapa Instrumentação/USP-São Carlos.

Referências

- BANDMAN, O. Using cellular automata for porous media simulation. *The Journal of Supercomputing*, v. 57, n. 1, p. 121-131, 2011.
- CRESTANA, S. A tomografia computadorizada como um novo método para estudos da física da água no solo. 1985, 140p. Tese (Doutorado em Ciências-Física Aplicada) – Universidade de São Paulo, USP, São Carlos, 1985.

- GAN, M.; WANG, J. Applications of image processing technique in porous material characterization. Advanced Image Acquisition, Processing Techniques and Applications, Dimitrios V (eds). InTech, Rijeka, Croatia, 2012. p. 109-122.
- KOPONEN, A.; KATAJA, M.; TIMONEN, J. Permeability and effective porosity of porous media. Physical Review E, v.56, n. 3, p. 3319-3325, 1997.
- MANWART, C.; AALTOSALMI, U.; KOPONEN, A.; HILFER, R.; TIMONEN, J. Lattice-Boltzmann and finite-difference simulations for the permeability for three-dimensional porous media. Physical Review E, v. 66, n. 1, p. 016702-1 - 016702-11, 2002.
- MATRECANO, M. Porous media characterization by micro-tomographic image processing. 2011, 126 p. Tese (Doutorado em Engenharia Elétrica e Telecomunicação) – Università degli studi di Napoli “Federico II”, Naples, Italia, 2011.
- SKYSCAN. Structural parameters measured by the Skyscan™ CT-analyser software. 2005, 15p. (Artselaar, Bélgica). Disponível em: < http://www.skyscan.be/next/ctan_ctvol_02.pdf>. Acesso em 25 aug. 2014.
- TSENG, C. L. Tomografia Computadorizada de Raios-X Aplicada à Análise da Qualidade Ambiental de Solo no Entorno da Usina Hidrelétrica de Ilha Solteira – SP. 2013, 92p. Dissertação (Mestrado em Ciências da Engenharia Ambiental) – Universidade de São Paulo, USP, São Carlos, 2013.
- VAZ, C.M.P.; DE MARIA, I.C.; LASSO, P.O.; TULLER, M. Evaluation of an Advanced Benchtop Micro-Computed Tomography System for Quantifying Porosities and Pore-Size Distributions of Two Brazilian Oxisols. Soil Sci. Soc. Am. J. v.75, n. 3, p. 832-841, 2011.
- WU, K.; NUNAN, N.; CRAWFORD, J. W.; YOUNG, I. M.; RITZ, K. An efficient Markov chain model for the simulation of heterogeneous soil structure. Soil Science Society of America, v. 68 , n. 2, p. 346-351, 2004.
- ZUBELDIA, E.H. Uso dos autômatos celulares bidimensionais e imagens tomográficas na geração de meios porosos artificiais. 2013. 93 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil e Ambiental) – Universidade de Brasília, UnB, Brasília, DF, 2013.



O USO DO ANALISADOR GRANULOMÉTRICO DE RAIOS GAMA E MODELO DE ARYA E PARIS PARA OBTENÇÃO DA ÁGUA DISPONÍVEL EM SOLOS SOB PLANTIO DE ALGODÃO NO MATO GROSSO

A.L. Andrade¹, E.F. Teixeira¹, R. Galbieri², J.F.V. Silva³, S. Crestana¹, C.M.P. Vaz¹

(1) Embrapa Instrumentação, Rua Quinze de Novembro, 1452, 13560-970, São Carlos, SP, anesia.lima21@hotmail.com, ericfteixeira@yahoo.com.br, silvio.crestana@embrapa.br, carlos.vaz@embrapa.br

(2) Instituto Mato-grossense do Algodão, BR 070, Km 266, 78.850-000, Primavera do Leste, MT, rafaelgalbieri@imamt.com.br

(3) Embrapa Agrossilvipastoril, Avenida das Jacarandás, 2639, 78.550-003, Sinop, MT, joao.veloso@embrapa.br

Resumo: A capacidade de água disponível (AD) dos solos é determinada pelo armazenamento da água entre a condição de capacidade de campo e o ponto de murcha permanente. Esses parâmetros são importantes em projetos de dimensionamento da irrigação, mas também como indicadores da qualidade física dos solos em trabalhos de manejo agrícola e agricultura de precisão, dentre outros. Uma vez que a determinação da AD do solo é uma medida demorada e trabalhosa, tem-se buscado funções de pedotransferência como alternativas para a estimativa da AD em grandes conjuntos de dados. Dessa forma, neste trabalho são realizadas medidas da granulometria detalhada com um analisador automático e da porosidade em amostras indeformadas e utilizado o modelo de similaridade de Arya e Paris para a estimativa da curva de retenção da água no solo e posterior determinação da AD. Foram analisadas 1162 amostras coletadas em áreas sob plantio de algodão no Estado do Mato Grosso e os resultados obtidos indicaram forte dependência linear e positiva entre os teores de silte e AD, sendo que argila e areia influenciaram AD, mas de forma não linear. Conclui-se que o modelo de similaridade de Arya e Paris aliado a um equipamento automático para a determinação da granulometria dos solos permite a estimativa de propriedades hídricas do solo, com grande potencial de aplicação em estudos de agricultura de precisão e manejo dos solos.

Palavras-chave: funções de pedotransferência, modelo de Arya e Paris, granulometria do solo

THE USE OF A GAMMA RAY GRANULOMETRIC ANALYZER AND THE ARYA AND PARIS MODEL TO OBTAIN SOIL WATER HOLDING CAPACITY OF SOILS UNDER COTTON PLANTION IN MATO GROSSO STATE

Abstract: The soil water holding capacity (SWC) is determined by the water holding in soils from field capacity to wilting point. These parameters are important in irrigation projects, but also for soil quality and site-specific evaluation in precision agriculture studies, among others. Since SWC measurements are labor intensive and time consuming, pedotransfer functions (PTF) have been used as alternative to estimate SWC for large amount of data. Therefore, this work utilizes an automatic soil particle size analyzer and the Arya and Paris model to indirectly estimates the SWC. A dataset of 1162 soil samples collected from soils under cotton plantations in Mato Grosso State was used in this study. Results showed a strong and positive linear correlation between the soil water holding capacity and the granulometric fraction of silt. Clay and sand also correlated with SWC, but in a non-linear behavior. In conclusion, the use of Arya and Paris model with detailed PSD measured with an automatic PSD analyzer allows estimating of soil hydraulic properties with great potential to be applied in studies of precision agriculture and soil management.

Keywords: pedotransfer functions, Arya and Paris model, soil granulometry

1. Introdução

As condições físicas do solo têm efeitos diretos e indiretos na produtividade. Solos bem agregados, com um manejo adequado, são capazes de manter um bom balanço de ar e água e a capacidade de um solo em armazenar água para o desenvolvimento das plantas está diretamente relacionada a vários atributos físicos dos solos, entre eles a curva de retenção (CR) da água no solo.

A CR da água no solo expressa a relação entre a umidade do solo e o potencial mátrico, sendo que esse parâmetro tem uma importância fundamental para a agricultura, pois apresenta diversas aplicações práticas, técnicas e científicas, tais como a determinação da disponibilidade total de água no solo.

O analisador granulométrico tem como principal característica o fornecimento da distribuição detalhada do tamanho das partículas (DTP) que constituem o solo. O equipamento apresenta como principais vantagens a

menor manipulação das amostras, a obtenção da curva completa da DTP e a não dependência da habilidade do operador, já que o processo de análise é automatizado (VAZ et al., 1999). Além disso, considera a real densidade das partículas de cada amostra analisada, o que se reflete em cálculos mais precisos dos tempos de sedimentação pela lei de Stokes (VAZ et al., 1999) e da granulometria. Com isso reduz-se as limitações dos métodos tradicionais de determinação das frações granulométricas de argila, silte e areia dos solos, proporcionando também alternativas de modelagem para a estimativa de outros parâmetros do solo, como a curva de retenção de água e o índice S de qualidade física, por meio de funções de pedotransferência, FTP. As FPT são, em geral, funções matemáticas empíricas que utilizam dados facilmente mensuráveis e disponíveis em levantamentos de solos para estimar outros parâmetros de difícil obtenção como é a CR ou a condutividade hidráulica do solo.

O modelo de Arya e Paris (AP) é considerado uma FTP de base física, que utiliza a similaridade entre as funções que descrevem a DTP e a CR da água no solo para obter essa última função indiretamente. No modelo AP o potencial mátrico da água é obtido pela equação da ascensão capilar (dados da granulometria que gera uma distribuição de poros) e a umidade volumétrica relativa a cada potencial mátrico é obtida pela contribuição das diversas frações granulométricas no grau de saturação e pelo volume de vazios (determinado pela densidade global e densidade das partículas). Maiores detalhes do modelo AP podem ser obtidos em Vaz et al. (2005).

O objetivo deste trabalho foi determinar o teor de água disponível de amostras de solos do Estado do Mato Grosso, utilizando o analisador automático de raios gama e o modelo de AP para compor um banco de dados de parâmetros físico-hídricos e que poderão ser utilizados posteriormente em trabalhos de manejo agrícola e zoneamento agroecológico. Pretende-se gerar também, no futuro, valores de referência de AD para as classes texturais mais frequentes dos solos do Estado do MT.

2. Materiais e Métodos

A coleta das amostras foi realizada nos sete núcleos de produção de algodão no Estado de Mato Grosso (1-Centro Leste, 2-Sul, 3-Centro, 4-Centro Norte, 5-Norte, 6-Médio Norte e 7-Noroeste) nos períodos chuvosos de 2012 e 2013, num total de 1162 talhões, de 263 fazendas produtoras de algodão (GALBIERI et al., 2014). Os parâmetros físicos densidade do solo (D_s) e das partículas do solo (D_p), a porosidade total (P_T), a argila, site e areia foram determinados na camada 10-20 cm de profundidade.

Para a análise da DTP e das frações granulométricas de areia, silte e argila dos solos, foi utilizado o analisador granulométrico automático de raios gama (VAZ et al., 1999) baseado na atenuação de um feixe de raios gama pelas partículas dispersas em sedimentação. As amostras foram secas em estufa a temperatura de 105°C por 24 horas. Amostras de 40g de solo foram dispersas com 10 ml de NaOH 1 mol L⁻¹ em um agitador de Wagner por 16 horas. Após a dispersão as amostras foram acondicionadas em cubetas retangulares de acrílico ou policarbonato e introduzidas na plataforma do equipamento para a análise. Cada conjunto de 10 amostras levou cerca de 3 horas para ser analisado. Os resultados foram armazenados em arquivos de texto para posterior elaboração dos gráficos da DTP e cálculo das frações de argila, silte e areia.

A densidade global do solo (D_g , gcm⁻³) foi obtida pelo método do anel volumétrico (anéis de aço de 5 cm de diâmetro e 5 cm de altura), com solo indeformado coletado na profundidade de 15 cm. A densidade das partículas (D_p , gcm⁻³) foi determinada indiretamente pela medida do coeficiente de atenuação em massa dos solos, conforme descrito em Vaz et al. (1999) e a porosidade total (P_T , cm³cm⁻³) pela expressão: $P_T = 1 - D_g/D_s$.

A CR do solo foi estimada através da aplicação do modelo de Arya e Paris, cuja descrição detalhada dos princípios básicos e da metodologia de aplicação podem ser encontrados em Vaz et al. (2005). Uma vez determinada a CR, obtêm-se os teores de água disponível pela diferença das umidades do solo (θ , cm³cm⁻³) na capacidade de campo (potencial mátrico $\psi = -8$ kPa) e no ponto de murcha permanente ($\psi = -1500$ kPa).

3. Resultados e Discussão

A Figura 1 apresenta exemplos da DTP e CR de três solos com texturas bastante diferenciadas (um arenoso, um argiloso e um com quantidade significativa de silte) obtidos com o analisador granulométrico automático e o modelo AP. Observa-se a similaridade na forma das curvas DTP (Fig. 1A) e CR (Fig. 1B) para os diferentes tipos de solo. Os valores médios e desvio padrão dos parâmetros físicos medidos e estimados para cada área de produção (1 a 7) do Estado do MT são apresentados na Tabela 1. Verificam-se diferenças significativas na textura desses solos entre as várias áreas amostradas, sendo que as com maiores teores médios de argila foram as áreas 7 e 4 e as com menores teores de argila as áreas 1 e 3.

Os valores de água disponível (AD) determinados para as 1162 amostras de solo são apresentados na Figura 2 em função dos teores de areia, silte e argila dos solos e os valores médios e desvio padrão da AD obtidos para cada área são apresentados na Tabela 1. De um modo geral, os valores médios de AD obtidos são baixos e isso pode ser devido ao fato de serem valores estimados por modelagem. Isso deve ser posteriormente melhor explorado e comparado com dados medidos disponíveis na literatura, para um melhor entendimento do efeito da modelagem nos valores absolutos de AD, inclusive com possível sugestão de mudança do valor do potencial mátrico utilizado para a capacidade de campo (-8 kPa). Entretanto, para uma avaliação comparativa esses dados são bastante úteis. Por exemplo, verifica-se que as áreas 3, 4, 5 e 6 apresentaram os menores valores médios de AD e as áreas 1, 2 e 7 os maiores valores de AD. Na Figura 2, observa-se que há uma correlação linear positiva significativa entre a AD e os teores de silte, o que pode ser observado também pelos valores médios apresentados na Tabela 1. Os teores de areia e argila também influenciam a AD, mas de uma forma mais complexa e não-linear. Apesar dos

solos brasileiros apresentarem baixos teores de silte, essa fração mostrou grande influência na AD e deve, portanto, melhor estudada e considerada, por exemplo, em estudos de agricultura de precisão.

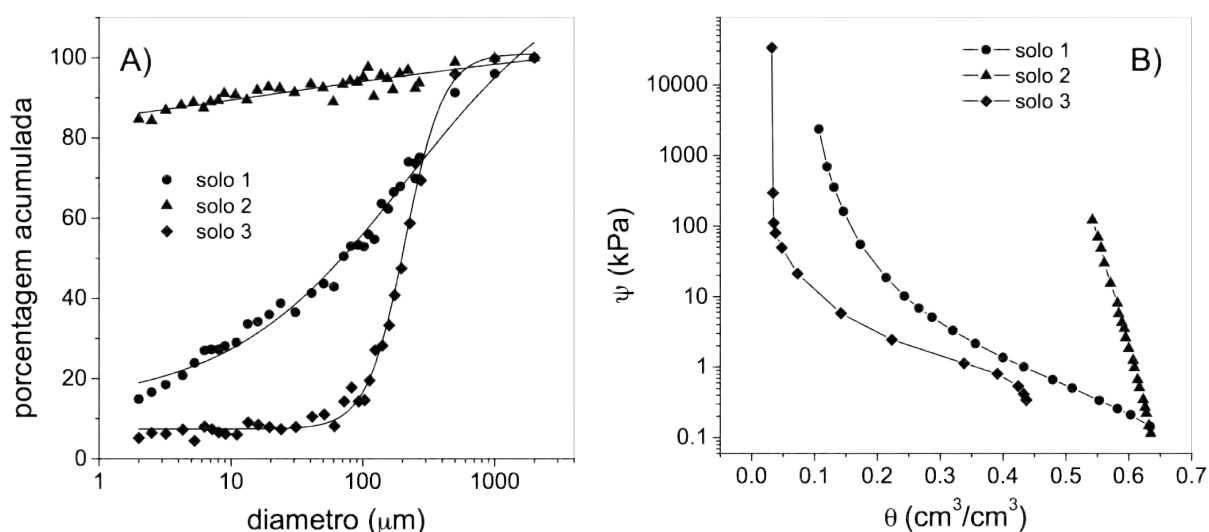


Figura 1. Distribuição do tamanho das partículas-DTP (A) e curvas de retenção de água-CR (B) no solo, obtidos com o analisador granulométrico e modelo de Arya e Paris para três solos com texturas bem distintas.

Tabela 1. Valores médios e desvio padrão (DP) das frações granulométricas (% areia, silte e argila) do conjunto de 1162 solos analisados por núcleo de produção de algodão no Estado do MT.

parâmetros	estatística	área 1	área 2	área 3	área 4	área 5	área 6	área 7
% areia	média	50	35	48	36	40	36	26
	DP	17	17	20	11	15	14	12
% silte	média	07	07	04	04	03	06	13
	DP	06	05	04	04	03	03	06
% argila	média	44	57	48	60	57	58	61
	DP	15	15	19	10	14	13	09
D_s (gcm ⁻³)	média	1,29	1,25	1,29	1,17	1,29	1,24	1,09
	DP	0,15	0,16	0,16	0,09	0,14	0,12	0,14
D_p (gcm ⁻³)	média	2,69	2,74	2,72	2,73	2,71	2,75	2,77
	DP	0,04	0,04	0,05	0,04	0,03	0,04	0,04
P_T (cm ³ cm ⁻³)	média	0,52	0,54	0,52	0,57	0,52	0,55	0,61
	DP	0,06	0,06	0,07	0,03	0,05	0,05	0,05
AD (cm ³ cm ⁻³)	média	0,061	0,071	0,034	0,025	0,019	0,032	0,109
	DP	0,054	0,063	0,038	0,032	0,018	0,026	0,070

A Figura 3 apresenta as relações entre os teores de argila, silte e areia com a umidade do solo no potencial mátrico de -8 kPa (θ_{-8kPa}), considerado como referência para a capacidade de campo. Nesse caso, verifica-se a melhor correlação (negativa) entre θ_{-8kPa} e areia. Isso indica que as frações argila e silte combinadas (argila+silte) influenciam diretamente a macroporosidade do solo (θ_{-8kPa}).

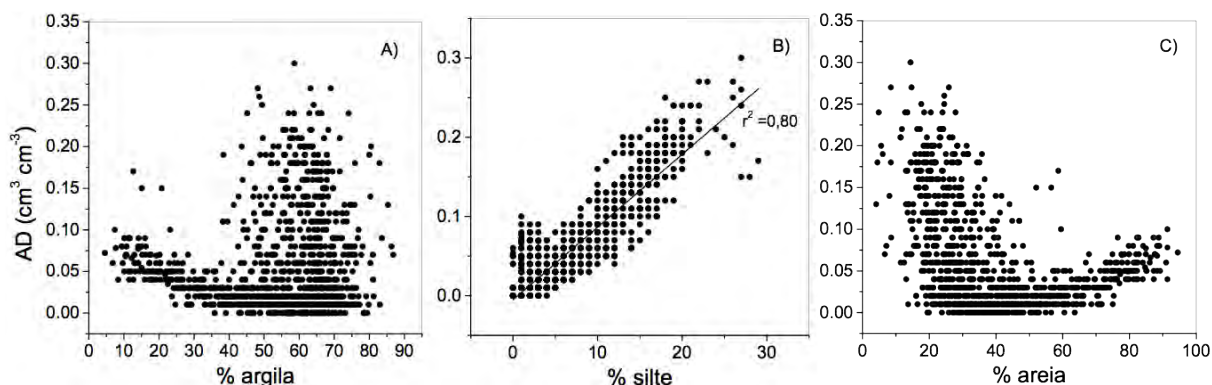


Figura 2. Correlação entre os teores de argila, silte e areia e água disponível (AD).

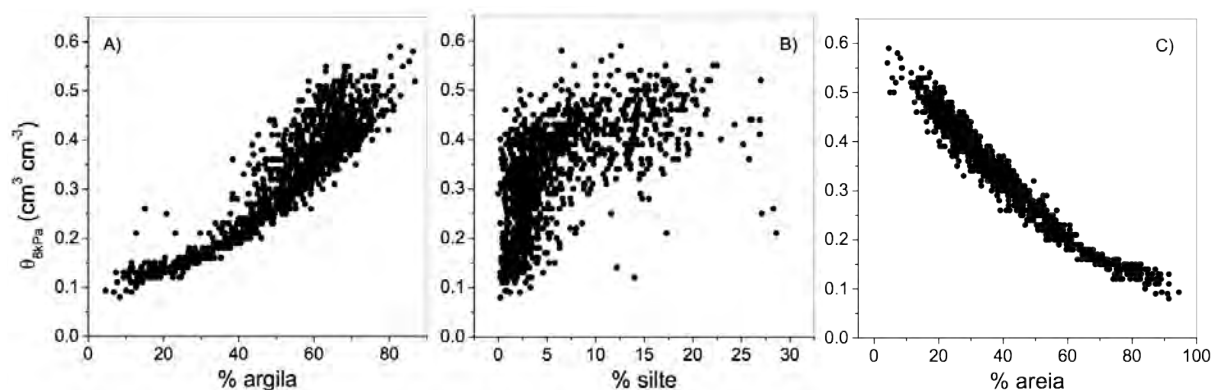


Figura 3. Correlação entre argila, silte e areia a umidade volumétrica no potencial de -8 kPa.

4. Conclusões

Conclui-se que o modelo de similaridade de Arya e Paris aliado a um equipamento automático para a determinação da granulometria permite a estimativa de propriedades hídricas do solo, com grande potencial de aplicação em estudos de agricultura de precisão e manejo dos solos. Observou-se uma influência significativa das frações silte, argila e areia nos teores de AD.

Agradecimentos

CNPq (304951/2013-7, 375121/2014-5), IMAmt (23700.12/0080-5) e Embrapa (02.12.01.0.19.00.04). Ao técnico Pedro Bonfim pelo apoio nas análises.

Referências

- ANDRADE JÚNIOR, A.S.; BASTOS, E.A.; MASCHIO, R.; SILVA, E.M. Determinação da curva de retenção de água no solo em laboratório. Teresina-PI: Embrapa Meio-Norte, 2007 (Folder).
- GALBIERI, R.; SILVA, J.F.V.; ASMUS, G.L.A.; VAZ, C.M.P.; LAMAS, F.M.; CRESTANA, S.; TORRES, E.D.; FARIAS, A.; FALEIRO, V.; CHITARRA, L.G.; RODRIGUES, S.M.; STAUT, L.A. Áreas de produção de algodão em Mato Grosso: nematoides, murcha de fusarium, sistemas de cultivo, fertilidade e física de solo. Cuiabá: IMA, 2014 (CIRCULAR TÉCNICA IMA (Nº8)).
- TORMENA, C.A.; SILVA, A.P. da; LIBARDI, P.L. Caracterização do intervalo hídrico ótimo de um latossolo roxo sob plantio direto. REVISTA BRASILEIRA DE CIÊNCIA DO SOLO, VIÇOSA, v.22, p.573-581, 1998.
- VAZ, C.M.P., NAIME, J.M., MACEDO, A. Soil particle size fractions determined by gamma-ray attenuation. Soil Science, v. 164, n. 6, p. 403-410, 1999.
- VAZ, C.M.P., IOSSI, M.D., NAIME, J.M., MACEDO, A., REICHERDT, J.M., REINERT, D.J., COOPER, M. Validation of the Arya and Paris water retention model for Brazilian soils. Science Society of America Journal, v. 69, n. 3, p. 577-583, 2005.



AVALIAÇÃO DA IDADE DE SOLOS USANDO A TÉCNICA LIBS

R.A. Romano^{1,3}, C.H. dos Santos^{2,3}, D.M.B.P. Milori³, P.R. Villas-Boas³

- (1) Instituto de Física de São Carlos, IFSC/USP, Avenida Trabalhador São-Carlense, 400, 13566-590, São Carlos, SP, renan.romano@gmail.com
(2) Instituto de Química de São Carlos, IQSC/USP, Avenida Trabalhador São-Carlense, 400, 13566-590, São Carlos, SP, cleberhilario@gmail.com
(3) Embrapa Instrumentação, Rua XV de Novembro, 1452, 13560-970, São Carlos, SP, debora.milori@embrapa.br, paulino.villas-boas@embrapa.br

Resumo: O estudo de cronossequências é de fundamental importância para entender o desenvolvimento de solos ao longo de períodos de décadas à milhares de anos. A idade de formação do solo possui relação direta com a quantidade de nutrientes disponível para as plantas. A determinação da idade de solos é, em geral, bastante trabalhosa, podendo ser realizada por meio de técnicas tais como retirada de anéis de árvores e análise de ^{14}C de horizontes medianos, porém com baixa acurácia e alto custo, respectivamente. Neste estudo, LIBS é apresentado como uma alternativa para avaliar a idade de solos por meio das emissões dos elementos químicos presentes nas amostras, reduzindo assim tempo de análise. Por meio de um teste estatístico de comparação de médias (Teste de Tukey), pode-se inferir que algumas linhas de emissão contribuem para diferenciação entre grupos. Sendo assim, o espectro todo foi utilizado para a realização de um estudo de componentes principais (PCA), em que foi possível separar grupos de idades bastante distantes, apesar da confusão entre solos de idades próximas.

Palavras-chave: espectroscopia com plasma induzido por laser, LIBS, cronossequência, idade de solos.

ANALYSIS OF THE POTENTIAL OF LIBS TECHNIQUE IN ESTIMATING SOIL AGE

Abstract: The study of chronosequence is of fundamental importance for understanding the development of soils over long periods, from decades to thousands of years. The soil age formation is related to the quantity of available nutrients for plants. Usually soil age determination is laborious and can be performed by techniques such as a removal of tree rings and ^{14}C analysis of median horizons, which have low accuracy and high cost, respectively. In this study, LIBS was employed as an alternative to estimate the age of soils through emission lines of chemical elements in the samples, thus reducing analysis time. By means of a statistical test for comparing averages (Tukey's Test), we found that several emission lines contribute to differentiating groups of soil ages. After applying principal component analysis (PCA) to whole spectra, groups of distant ages were distinguished, but confusion was observed between soils of median ages.

Keywords: laser-induced breakdown spectroscopy, LIBS, chronosequence, soil age.

1. Introdução

A formação do solo - pedogênese - é uma ação combinada de processos químicos, físicos e biológicos, tais como: clima, material de origem, organismos, tempo e relevo. A ordem e intensidade desses fatores determinam o tipo de solo (GOLDBERG; MACHAIL, 2006). Durante a pedogênese ocorrem algumas das principais mudanças nas propriedades do solo devido à variação gradual da disponibilidade de elementos como o fósforo e o nitrogênio. Estas variações ocorrem conforme o aumento da idade do solo, e devido à erosão, lixiviação e ação de microrganismos. As cronossequências são solos que tem o mesmo material de origem, clima, topografia e vegetação, mas diferem na sua idade de formação. O estudo destas permite avaliar o desenvolvimento de solos durante longos períodos de tempo (TURNER, 2012).

Calcular a idade do solo é um trabalho bastante complexo. Algumas técnicas empregadas atualmente para este fim necessitam da retirada de anéis de troncos de árvore para análise, e são comumente utilizadas para a análise de solos jovens. Para análise de solos antigos a técnica empregada é a análise de ^{14}C de horizontes medianos (TURNER, 2012). Ambas as técnicas não permitem boa acurácia, já que é difícil não apenas encontrar árvores nativas desde a formação deste solo, como também analisar ^{14}C dos horizontes medianos em solos jovens. Visando buscar alternativas para determinar idades de solos, este estudo avaliou o potencial da técnica LIBS (acrônimo do inglês *Laser-Induced Breakdown Spectroscopy*) como uma forma alternativa de se obter esta estimativa de maneira mais simples e rápida. LIBS é uma técnica promissora para análise de solos e tem sido utilizada para análises qualitativas e em alguns casos quantitativas de nutrientes, contaminantes, de concentração de carbono, e

determinação de metais pesados em solos, pois permite obter rapidamente resultados relacionados à composição química (NICOLODELLI, et al., 2014; CREMERS et al., 2006). Além disso, este método possibilita a análise *in situ* do solo, necessita de pouco ou nenhum preparo da amostra, e até o momento não tem sido explorada para determinar idade de solos.

2. Materiais e Métodos

2.1. Solos estudados e preparo de amostras

Os solos em estudo são provenientes da Nova Zelândia e tem formação decorrente de atividades vulcânicas, terremotos e alagados. Há um total de oito cordilheiras de dunas com idades de 290, 392 517 787 3384 3903 4422 6500 B.P., do inglês (*Before Present*), sendo a data referência o ano de 1950 (FAIRBANKS et al., 2006). Tais idades foram estimadas tanto pelo método dos anéis de árvores, quanto análise de ^{14}C de horizontes medianos, e ainda foram feitas médias entre cordilheiras mais recentes e mais antigas devido à dificuldade de cálculo.

Para as medidas com LIBS foram produzidas três pastilhas de solo para cada uma das trinta amostras. Neste preparo, as amostras de solos, previamente secas e peneiradas, são prensadas com 8 toneladas.

2.2. Técnica LIBS

LIBS é uma técnica espectroanalítica que permite a análise multielementar de uma amostra por meio de uma única medida (CREMERS et al., 2006). Com a focalização do laser em uma pequena área da superfície da amostra, ocorre a ablação de pequena quantidade do material por meio do aquecimento provocado pelo laser. A intensidade do laser é tão grande que é também suficiente para excitar os elétrons das espécies atômicas e iônicas presentes no plasma. Com o resfriamento do plasma, os elétrons excitados retornam aos seus estados fundamentais, liberando a energia absorvida na forma de radiação eletromagnética, cujas frequências são características de cada espécie excitada. A identificação dos átomos das amostras se dá pela identificação das linhas de emissão, conferidas em bases de dados, *e.g.* NIST (KRAMIDA, et al. 2013).

O equipamento utilizado nas medidas LIBS é um sistema LIBS2500+ da Ocean Optics e emprega um laser de Nd:YAG pulsado (Q-switched) operando em 50 mJ de energia com duração de pulso de 8 ns. O diâmetro do feixe do laser é de 0,5 mm aproximadamente, e a taxa de repetição é de 10 Hz. O equipamento conta ainda com um detector CCD (Charge-Coupled Device) de 14336 pixels que resolve a faixa espectral de 189-966 nm, com resolução óptica próxima de 0,1 nm. O tempo de atraso (*delay time*) na medida é de 2 μs , ou seja, tempo entre o pulso do laser e o início da aquisição do espectro; e a janela de aquisição é de 2 ms, tempo durante o qual o detector CCD fica aberto para aquisição. Para cada amostra foram feitas sessenta medidas LIBS.

3. Resultados e Discussão

Primeiramente foi realizada a exclusão de *outliers* por amostra. Um espectro – correspondente a uma medida LIBS – é considerado *outlier* se o seu produto escalar com o espectro médio (levando em conta todas as medidas) for menor do que a maioria. Em seguida cada espectro não excluído foi separado nas regiões dos 7 espectrômetros. O espectro de cada região foi então normalizado pela correspondente área e juntado novamente de modo a obter o espectro total. Após as correções foi tomado o espectro médio por amostra. Cada ponto espectral foi submetido então à análise de variância (ANOVA), sendo calculados os p-valores pelo teste Tukey de comparação de médias. O resultado do teste indica se há diferença estatística significativa entre um grupo de amostras e os demais.

Na Figura 1 é mostrado o resultado deste teste para a intensidade do pico 588,99 nm de Na I. Nesta figura, o grupo na cor azul apresenta diferença estatística significativa dos grupos na cor vermelha, mas não dos grupos na cor cinza. Deste modo, o grupo de solos com pedogênese recente difere-se do grupo de formação mais antiga. No entanto, entre os grupos de solos com idades próximas não foi possível a diferenciação pelo teste estatístico empregado.

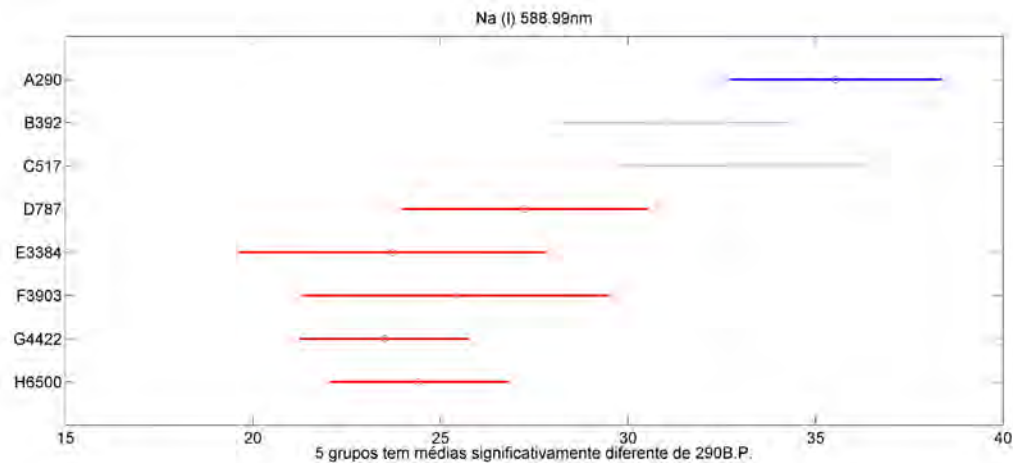


Figura 1. Resultado do teste de Tukey para a intensidade do pico de Na I em 588.99nm. As cores foram escolhidas arbitrariamente. A linha pontilhada mostra os valores extremos do desvio padrão do grupo selecionado na cor azul.

Para avaliar se a combinação de outras linhas de emissão contribui para a diferenciação de grupos de solos de idades diferentes, aplicamos análise de componentes principais (PCA) no espectro inteiro das amostras. Esta técnica permite determinar as direções de maior variância dos dados. A componente de maior variação dos espectros, indicada pela seta na Figura 2, coincide com o “eixo temporal” da idade dos solos. Nessa figura, solos mais jovens (à direita) estão mais distantes dos mais antigos (à esquerda), indicando que a composição química elementar permite avaliar a idade de solos. Entretanto, uma confusão é observada entre solos com idades próximas (centro da Figura 2). Uma possível explicação é que a idade dos solos desta região foi estimada e não determinada pelas técnicas de referência.

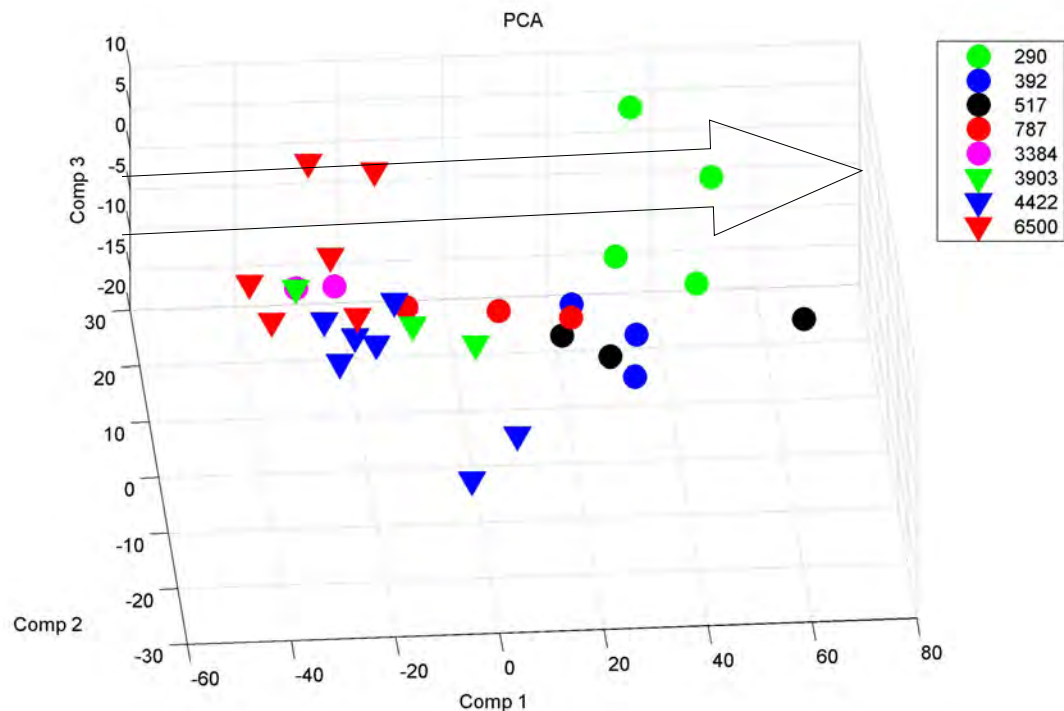


Figura 2. Decomposição do espectro LIBS em três componentes principais utilizando PCA.

Neste trabalho, mostramos que a técnica LIBS em conjunto com análises estatísticas permite avaliar a idade de solos. Uma possível explicação para este resultado é que a composição dos solos varia ao longo do tempo em função da ação combinada de processos físicos, químicos e biológicos. Um exemplo são os processos erosivos que movem grandes quantidades de partículas de rochas de uma região para formar o solo em outra região. Assim a composição da rocha de origem ajuda a determinar a formação do solo destino cuja idade, em tese, pode ser estimada pelo período em que a erosão ocorreu.

4. Conclusões

Assim como no teste de significância estatística de Tukey, a análise de componentes principais nos mostra que a técnica LIBS tem potencial não só em diferenciar grupos de solos de diferentes idades como também para avaliar a idade destes por meio da emissão dos elementos químicos presentes nas amostras. Existe ainda certa confusão entre grupos com idades próximas. Esta confusão pode ter sido causada pela técnica de referência utilizada, já que nestes grupos a idade não foi calculada, mas sim estimada por outros grupos mais jovens e mais antigos.

Além disso, conclui-se ainda que LIBS pode também dar informações a níveis elementares sobre quais elementos contribuem para cada região de idades separadamente. Podendo ainda determinar como o solo foi formado caso seja compreendida a composição das rochas da vizinhança.

Agradecimentos

Agradecemos ao CNPq (projetos nº 403405/2013 e 479994/2013-7), à Fapesp (CEPOF - projeto nº 2013/07276-1) e à Embrapa Instrumentação (projetos 04.11.10.004.00.00) pelo apoio financeiro. Ao IFSC - USP pelo apoio acadêmico.

Referências

- CREMERS, D.A.; YUEH, F.-Y.; SINGH, J.P.; ZHANG, H.; Laser Induced Breakdown Spectroscopy, Elemental Analysis. John Wiley & Sons, Ltd, 2006.
- FAIRBANKS R.G.; CHIU, T.-C.; CAO, L.; MORTLOCK, R.A.; KAPLAN, A.; Rigorous quality control criteria for screening coral samples and radiocarbon calibration data based on ^{14}C , $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ and $^{231}\text{Pa}/^{235}\text{U}$ dated corals. *Quaternary Science Reviews*, 25, p. 3084-3087, 2006.
- GOLDBERG and MACHAIL. *Practical and Theoretical Geoarchaeology*. Inglaterra: Ed. Blackwell, 2006
- KRAMIDA, A.; RALCHENKO, Y.; READER, J.; NIST ASD Team. National Institute of Standards and Technology (NIST) Atomic Spectra Database (ver. 5.1). 2013. Disponível em: <http://physics.nist.gov/PhysRefData/ASD/lines_form.html>. Acesso em: 29 agosto 2014.
- NICOLODELLI, G.; MARANGONI, B.S.; CABRAL, J.S.; VILLAS-BOAS, P.R.; SENESI, G.S.; SANTOS dos, C.H.; ROMANO, R.A.; SEGNINI, A.; LUCAS, Y.; MONTES, C.R.; MILORI, D.M.B.P.; Quantification of total carbon in soil using laser-induced breakdown spectroscopy: a method to correct interference lines, *Applied Optics*, 10, p.2170-2176, 2014.
- TURNER, B.L.; CONDRON, L.M.; WELLS, A.; ANDERSEN, K. M.; Soil nutrient dynamics during podzol development under lowland temperate rain forest in New Zealand, *Catena*, p. 52, 2012.



UMA ABORDAGEM COM CÁLCULO FRACIONÁRIO AO TRANSPORTE DE CONTAMINANTES EM SOLOS TROPICAIS LATERÍTICOS

R.M. de Moraes¹, S. Crestana², A.L.B. Cavalcante¹

(1) Universidade de Brasília, Campus Universitário Darcy Ribeiro, 70910-900, Brasília, DF
ricardo_m_moraes@hotmail.com, abrasil@unb.br

(2) Embrapa Instrumentação, Rua XV de Novembro, 1452, 13560-970, São Carlos, SP,
silvio.crestana@embrapa.br

Resumo: Curvas de eluição (BTCs) obtidas a partir de ensaios em coluna com solos heterogêneos, não são satisfatoriamente simuladas com a equação advectiva-dispersiva (ADE) clássica para alguns casos com cauda acentuada. Além disso, o coeficiente de dispersão calculado com a ADE é dependente da escala. Neste trabalho, comparamos o uso de uma ADE fracionária (FADE) e a ADE clássica para ajustar ensaios em coluna feitos com solos lateríticos brasileiros, discutindo ambas as teorias de transporte de contaminantes. A FADE pode simular com mais precisão BTCs com cauda acentuada e ao simular uma dispersão mais “rápida”, diminui a dependência da escala.

Palavras-chave: cálculo fracionário, transporte de contaminantes, solos tropicais lateríticos.

A FRACTIONAL CALCULUS APPROACH TO CONTAMINANT TRANSPORT IN TROPICAL LATERITIC SOILS

Abstract: Breakthrough curves (BTCs) obtained from column tests in heterogeneous soils are not satisfactorily simulated with the advection-dispersion equation (ADE) for some heavy tailed cases. Furthermore, the dispersion coefficient calculated with the ADE is scale dependent. In this text we compare the usage of a fractional ADE (FADE) and the classical ADE to fit column tests BTCs made with Brazilian lateritic soils, discussing both contaminant transport theories. The FADE more accurately simulates heavy tailed BTCs, and by simulating a faster dispersion rate, reduces scale dependency.

Keywords: fractional calculus, contaminant transport, tropical lateritic soils.

1. Introdução

O difundido uso do modelo clássico de transporte de contaminante trouxe observações indesejáveis ao uso do mesmo. Pachepsky et al. (2000) listam publicações onde é observada a dependência do coeficiente de dispersão à escala do problema, e o desvio do formato de sigmoide ideal, simulado pelo modelo, em curvas de eluição experimentais, principalmente a porção inicial e final das curvas, ou a “cauda”.

Neste trabalho estudou-se uma abordagem fracionária ao transporte de contaminantes, na linha de Tarasov (2005) que escreve que o uso de integrações e derivações fracionárias se dá na generalização de equações que descrevem meios mais complexos, com o objetivo de descrever os processos dinâmicos que ocorrem nos mesmos.

2. Materiais e Métodos

2.1. O Modelo Clássico

O modelo amplamente utilizado para simular o transporte de contaminantes em meio poroso, aqui denominado de modelo clássico, é fundamentado na ADE (advection dispersion equation), dada em uma dimensão por:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = -v \frac{\partial c}{\partial x} + D_H \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad (1)$$

onde, c é a concentração de soluto [M/L^3], v é a velocidade linear média [L/T], x é o domínio espacial [L], t é o tempo [T] e D_H é o coeficiente de Dispersão hidrodinâmico [L^2/T]. A ADE tem solução para

condição inicial e de contorno do tipo fonte pontual, $c(x,0)=1$ e $\partial c(\pm\infty,t)/\partial x=0$, obtida através de transformada de Fourier:

$$\hat{c} = \exp[-v(ik)t + D(ik)^2 t] \quad (2)$$

cujas transformada inversa é a função de densidade probabilística de uma distribuição normal, ou gaussiana, com média vt e desvio padrão $\sqrt{2Dt}$.

Assim, a ADE simula a dispersão de partículas de contaminantes proporcionalmente a $t^{1/2}$, chamada então de “normal” ou Fickiana. Schumer et al. (2009) mostra, através de um modelo de *random walk*, que a solução da ADE dada acima simula a movimentação de partículas de acordo com o movimento Browniano (Figura 1).

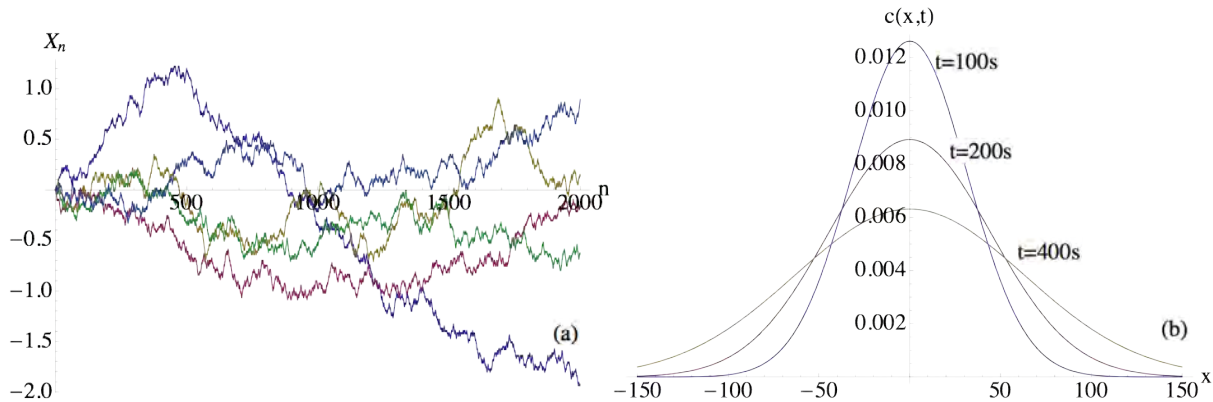


Figura 1. (a) Movimento Browniano como o limite de escala de um *random walk* simétrico para 2000 passos, e (b) a correspondente concentração de partículas no tempo 100s, 200s e 400s.

2.2. O Modelo Fracionário

A inclusão do cálculo fracionário no modelo de transporte parte pela adoção da Lei de Fick fracionária (Paradisi et al., 2001; Schumer et al., 2001):

$$F = -\frac{1}{2} D_f D^\alpha c(x,t) \quad (3)$$

onde, D^α é a derivada fracionária de ordem α e D_f o coeficiente de dispersão hidrodinâmica fracionário de unidade $[L^\alpha/T]$. Substituindo a Eq. (4) na mesma equação de continuidade ($-\partial c/\partial t = \text{div} F$) que dá origem a ADE, tem-se (Schumer et al., 2001):

$$\frac{\partial c}{\partial t} = -v \frac{\partial c}{\partial x} + D_f D^\alpha c \quad (4)$$

A FADE (fractional advection dispersion equation) em uma dimensão, contendo termo dispersivo com derivada espacial fracionária de ordem $1 < \alpha \leq 2$. Benson (1998) reescreve a FADE da seguinte forma:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = -v \frac{\partial c}{\partial x} + \frac{1}{2} (1 + \beta) D_f D_+^\alpha c + \frac{1}{2} (1 - \beta) D_f D_-^\alpha c \quad (5)$$

incluindo o parâmetro de assimetria $-1 < \beta < 1$. Nota-se que se $\beta=0$ a Eq. (6) retorna a Eq. (5), e se $\alpha=2$ a FADE (Eq. 6) retorna a ADE (Eq. 1).

A Solução da FADE para condição inicial e de contorno do tipo fonte pontual $c(x,0)=1$ e $\partial c(\pm\infty,t)/\partial x=0$ também é obtida por transformada de Fourier (Benson, 1998):

$$\hat{c} = \exp \left\{ -D_f \left| \cos(\pi\alpha/2) \right| |k|^\alpha \left[1 + i\beta \tan\left(\frac{\pi\alpha}{2}\right) \text{sgn}(k) \right] - i v t k \right\} \quad (6)$$

Esta solução não possui transformada inversa que possa ser expressa analiticamente, porém rescrevendo em forma de função característica $F[f(-k)]=\phi(k)$, i.e., substituindo k por $-k$, chega-se na função característica de

uma distribuição *stable* (Nolan, 2003), ou α -stable, com parâmetro de localização $\delta=vt$ e parâmetro de escala $\gamma = \sqrt[\alpha]{D_f |\cos(\pi\alpha/2)|} t$. Para $\alpha=2$ recupera-se a Eq. 2.

A dispersão de partículas simulada pela FADE é chamada de não-Fickiana ou “super-dispersão”, pois o espalhamento de partículas é dado mais aceleradamente e proporcional a $t^{1/\alpha}$. Da mesma forma que para a ADE, Schumer et al. (2009) mostra, através de um modelo de *random walk*, que a solução da FADE dada acima simula a movimentação de partículas de acordo com o modelo anômalo do Lévy Flight (Figura 2).

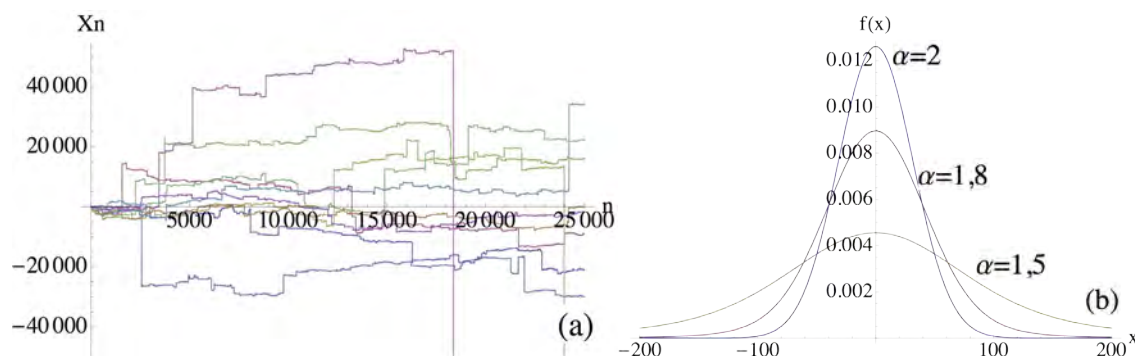


Figura 2. (a) Lévy flight como o limite de escala de um *random walk* com probabilidade seguindo uma distribuição de Cauchy para 2500 passos. (b) A concentração de partículas do Lévy flight para $\alpha=2$ (Distribuição normal ou ADE), $\alpha=1,8$ e $\alpha=1,5$.

2.3. Metodologia

A fim de comparar o uso da FADE e ADE para simular curvas de eluição reais, os ensaios em coluna com solos lateríticos feitos por Carvalho (2001) foram selecionados pela sua fiabilidade e relevância geográfica. Nestes estudos, um solo tropical laterítico foi obtido a partir de um aterro sanitário localizado em Minas Gerais, Brasil. Utilizou-se duas amostras indeformadas de solo *in situ*, uma extraída a 3,0 m de profundidade e outra a 7,0 m.

O método dos mínimos quadrados (MMQ) foi usado para ajustar as curvas de eluição experimentais resultantes. Para uma velocidade de fluxo v fixa, determinada pelos ensaios, foi criado um algoritmo no software Wolfram Mathematica® para minimizar o erro da soma do quadrado das diferenças entre os dados experimentais e as curvas calculadas teoricamente por cada modelo matemático, obtendo-se assim o parâmetros ajustados D_H para o modelo clássico, e D_f e α para o modelo fracionário (Moraes e Cavalcante, 2014).

3. Resultados e Discussão

A Figura 3 mostra os resultados do ajuste das curvas de eluição experimentais utilizando o modelo clássico e fracionário por meio do método MMQ, como descrito acima. A Tabela 1 compara os parâmetros ajustados das curvas mostradas na Figura 3.

A eficiência da FADE em simular os resultados dos ensaios em coluna é maior do que a da ADE quando os valores calculados de α se aproximam do limite inferior $1 < \alpha$. Para valores próximos do limite superior $\alpha=2$, onde os modelos coincidem, a FADE mostra menor melhoria, correspondente ao coeficiente de determinação de cada modelo (Tabela 1).

Os resultados do ajuste acima indicam que as amostras *in situ*, estando em estado natural e indeformado, representam um material mais complexo e heterogêneo, resultando em um campo de velocidade de fluxo com elevada variância e gerando uma maior dispersão de partículas de contaminantes ou uma super-dispersão, logo o baixo índice de derivação α e grande aumento no coeficiente de dispersão. A amostra *in situ* mais profunda apresentou uma ordem de derivação um pouco mais conservadora em relação à de 3,0 m de profundidade, devido ao material com vazios naturalmente mais organizados em profundidades maiores.

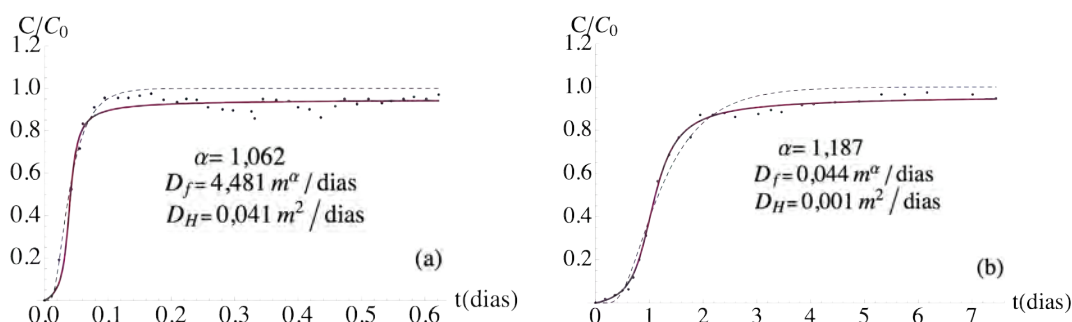


Figura 3. (a) Ajuste do ensaio em coluna com solo *in situ* (3m) e cádmio. (b) Ajuste do ensaio em coluna com solo *in situ* (7m) e chumbo. (c) Ajuste do ensaio em coluna com solo compactado (cádmio). (FADE) Linhas contínuas; (ADE) linhas tracejadas.

Tabela 1. Comparação do ajuste dos pontos experimentais pela ADE e FADE.

	Amostra	α	D_f / D_H	ADE R^2	FADE R^2
Figura 3a	3,0m <i>in situ</i> (Cd+2)	1,062	108,29	0,970	0,962
Figura 3b	7,0m <i>in situ</i> (Pb+2)	1,187	43	0,992	0,986

4. Conclusões

O modelo matemático fracionário de transporte de contaminantes, fundamentado na FADE, que tem como solução a densidade de uma distribuição *stable* (estável), da qual a distribuição gaussiana resultante da ADE é um caso específico, apresentou um ajuste mais preciso em relação a ensaios em coluna feitos com solos tropicais lateríticos brasileiros, exceto quando o índice de derivação α se aproximou de 2 (ponto onde os modelos clássico e fracionário se igualam).

Assim, o trabalho aqui apresentado contribui para a ratificação da eficiência do modelo fracionário, ou da FADE, em melhor simular o transporte de solutos em meios heterogêneos, incluindo solos tropicais brasileiros, onde a dispersão de partículas pelo mesmo é mais fielmente representada pelo movimento aleatório descrito no *Levy Flight* em comparação com o movimento *Browniano* descrito pela ADE e consequentemente o modelo clássico.

Agradecimentos

Os autores gostariam de agradecer a Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), o Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) e a Universidade de Brasília (UnB) pelo apoio financeiro e acadêmico.

Referências

- BENSON, D. A., The fractional advection-dispersion equation: Development and application, Ph.D. thesis, Univ. of Nev., Reno, 1998.
- CARVALHO, A. L., Contaminação de Águas Subsuperficiais em Área de Disposição de Resíduos Sólidos Urbanos: O Caso do Antigo Lixão de Viçosa (MG). Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Viçosa, M.G., 2001, 148 p.
- MORAES, R. M. de, A. L. B. CAVALCANTE, Simulating Lateritic Soil Column Tests With The Space Fractional Advection- Dispersion Equation, EJGE, Vol.19/Q, 2014.
- NOLAN, J. (2003). Stable distributions: models for heavy-tailed data. Birkhauser. 2003
- PACHEPSKY, Y., DAVID, B., WALTER, R., Simulating Scale-Dependent Contaminant Transport in Soils with the Fractional Advective-Dispersive Equation, Soil Sci. Soc. Am. J., 64: 1234-1243, 2000.
- PARADISI, P., CESARI, R., MAINARDI, F., AND TAMPIERI, F., The fractional Fick's law for non-local transport processes, Physica A, 293, 130-142, 2001.
- SCHUMER R., BENSON, D.A., MEERSCHAERT, M.M., WHEATCRAFT, S.W., Eulerian derivation of the fractional advection-dispersion equation, J.Contaminant Hydrol.48 69-88, 2001.
- SCHUMER, R., MEERSCHAERT, M. M., AND BAEUMER, B., Fractional advection-dispersion equations for modeling transport at the Earth surface, J. Geophys. Res., 114, F00A07, doi:10.1029/2008JF001246, 2009.
- TARASOV, V. E. Fractional Fokker-Planck equation for fractal media. Chaos: An Interdisciplinary Journal of Nonlinear Science, 15(2), 023102, 2005.



ESTIMATIVA DE ESTRESSE TÉRMICO DE BOVINOS DE CORTE UTILIZANDO CLASSIFICADOR BASEADO EM LÓGICA DIFUSA

T.F. Canata¹, R.V. de Sousa¹, L.S. Martello¹

(1) Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos, FZEA/USP, Avenida Duque de Caxias Norte, 225, 13635900, Pirassununga, SP, tatiana.canata@usp.br, rafael.sousa@usp.br, martello@usp.br

Resumo: Este trabalho apresenta o desenvolvimento de um classificador baseado em Lógica Difusa (*Fuzzy*) que integra variáveis ambientais e fisiológicas de bovinos de corte para determinar seu nível de estresse térmico a fim de permitir a avaliação e o controle do ambiente de produção agropecuário. O experimento foi realizado com dezoito bovinos da raça Nelore durante dez dias, sendo coletados dados climáticos através da estação meteorológica e a temperatura de pelame dos animais obtida com uma câmera de termografia de infravermelho. Estes dados foram utilizados para elaborar o classificador que possui como entradas a temperatura de bulbo seco, a umidade relativa do ar e a temperatura de pelame. A saída do classificador é uma estimativa da temperatura retal (TRE) de bovinos de corte em diferentes níveis de estresse térmico. O potencial do classificador foi avaliado pela comparação com a temperatura retal (TR) aferida nos animais durante o período experimental. Os resultados indicaram que houve uma concordância em 75% das classificações, demonstrando o potencial do classificador desenvolvido em prever um estado fisiológico de bovinos de corte e, portanto, passível de ser integrado a um sistema de monitoramento em tempo real de modo não invasivo na produção agropecuária.

Palavras-chave: zootecnia de precisão, termografia de infravermelho, lógica difusa.

ESTIMATION OF HEAT STRESS OF BEEF CATTLE BY APPLYING A CLASSIFIER BASED ON FUZZY LOGIC

Abstract: This study presents the development of a classifier based on Fuzzy Logic that integrates environmental and physiological traits of beef cattle to determine their level of heat stress and to allow the evaluation and control of the livestock environment. The experiment was performed with eighteen Nelore cattle during ten days. The weather data was collected by meteorological station and skin temperature of animals was obtained with an infrared thermography camera. These data were used to construct the classifier that takes as input dry bulb temperature, relative humidity and skin temperature. The output of the classifier is an estimation of the rectal temperature (TRE) of beef cattle at different levels of heat stress. The classifier's potential was evaluated by comparison with the rectal temperature (RT) measured in animals during the experimental period. The results indicated that was agreement on 75% of the data, demonstrating the potential of the developed classifier to predict a physiological state of beef cattle and therefore able to be integrated into a monitoring system in real-time of order non invasive in the livestock production.

Keywords: precision livestock, thermography, fuzzy logic.

1. Introdução

Atualmente, o desenvolvimento científico e tecnológico para sistemas de produção animal está relacionado à busca do aumento de produtividade e da eficiência no uso de recursos. Nesse sentido, há um foco sistêmico nos segmentos de pesquisa relacionados com qualidade da proteína, bem-estar, questões legais associadas ao manejo e impactos ambiente de criação na produção (NÄÄS, 2011).

O estresse térmico causa impacto negativo no sistema produtivo agropecuário, sobretudo no bem-estar e no crescimento dos animais. A primeira resposta ao estresse térmico envolve a manutenção do equilíbrio térmico, o aumento de atividade dos mecanismos para a perda de calor, enquanto, simultaneamente, reduz as funções essenciais do organismo e a ingestão de alimentos (PADODARA e JACOB, 2013).

Para a avaliação de bem-estar dos animais, a magnitude de estresse térmico é, classicamente, determinada com base em variáveis ambientais, tais como temperatura do ar e umidade relativa. Porém, as medidas fisiológicas de termorregulação são importantes indicadores de estresse térmico, mas esta medida é trabalhosa e dificulta o desenvolvimento e a implementação de sistemas de automação para a avaliação e controle do ambiente de produção (BROWN-BRANDL et al., 2005).

Dentre as ferramentas não invasivas, tem-se estudado o uso de termografia de infravermelho (TIV) que permite o monitoramento de perfis da temperatura de superfície corporal. Tal ferramenta tem sido empregada

para associação entre diversos tipos de variáveis importantes para a avaliação do bem-estar animal (KNÍŽKOVÁ et al., 2007; TAN et al., 2009). Outra tendência importante é a utilização de algoritmos baseados em inteligência artificial, como Lógica Difusa (*Fuzzy*), para construção de classificadores ou estimadores de bem-estar animal. Nascimento et al. (2011) desenvolveram o uso de TIV associado à Lógica Difusa monitoramento do bem-estar de frangos de corte. Outras trabalhos têm explicitado as vantagens da utilização desta ferramenta para avaliação de bem-estar dos animais criados em sistemas intensivos (PERISSINOTTO et al., 2009) e para modelar sistemas físicos e biológicos complexos (BROWN-BRANDL et al., 2005).

Nesse contexto, o objetivo deste trabalho é desenvolver um Classificador *Fuzzy* de Estresse Térmico (CF) que envolva fatores ambientais e fisiológicos a fim de determinar o nível de estresse térmico de bovinos de corte da raça Nelore.

2. Materiais e Métodos

O experimento foi realizado pelo período de dez dias com dezoito animais da raça Nelore com 18 meses de idade e 380 kg de peso vivo pertencentes ao rebanho experimental do campus da Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos da Universidade de São Paulo (FZEA-USP).

Os dados climáticos foram obtidos através estação meteorológica (Campbell Scientific®), sendo armazenados dados de temperatura de bulbo seco (TBS) e umidade relativa do ar (UR) durante o período experimental. Os dados fisiológicos foram coletados de forma simultânea, nos horários 8h, 12h e 16h. A temperatura retal (TR) dos animais foi avaliada utilizando termômetro clínico e a temperatura de superfície corporal ou pelame (TIV) foi obtida por meio de uma câmera termográfica (Fluke, TI20™) na região da cabeça (frente) dos animais, conforme ilustrado na Figura 1.

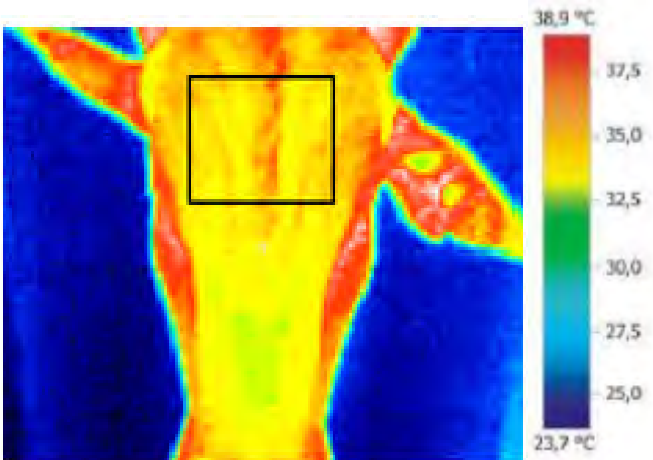


Figura 1. Imagem de termografia de infravermelho da região da frente de bovinos de corte.

A TIV foi aferida através da inserção da imagem termográfica no *software* InsideIR. A definição da área de interesse foi realizada manualmente (área retangular da Figura 1) e o dado de temperatura média fornecido foi transferido ao banco de dados.

O CF foi elaborado no *software* Matlab®, tendo como entradas as variáveis TBS, UR e TIV que foram associadas a intervalos correspondentes baixo (B), médio (M) e alto (A). A saída do classificador é um valor de temperatura retal estimado (TRE) que foi associada a níveis de estresse térmico classificados como conforto (C), crítico (Cr) e perigo (P). Para a construção da base de regras do CF, mostrada na Tabela 1, foi considerado o conhecimento de especialista em ciência animal e valores clássicos encontrados na literatura Silva (2000).

Tabela 1 – Estrutura da base de regras para o classificador de estresse térmico animal			
Se... TBS	UR	TIV	Então... TR
B	B	B	C
B	B	M	C
B	B	A	C
.	.	.	.
M	M	B	C
M	M	M	Cr
M	M	A	Cr
.	.	.	.
A	A	B	Cr
A	A	M	P
A	A	A	P

Os valores de TR foram utilizados para classificar os animais nos níveis de estresse térmico conforto, crítico e perigo de acordo com a literatura Silva (2000). Através desta classificação foram também determinados os intervalos para TIV através da correlação com a TR correspondente (correlação de Pearson).

3. Resultados e Discussão

A Tabela 2 mostra os intervalos de classificação definidos para a TR e os intervalos para a TIV obtidos através da correlação com a TR.

Tabela 2. Classificação dos níveis de estresse térmico de bovinos de corte em função dos intervalos de temperatura retal e temperatura da fronte.

Níveis de estresse térmico	Temperatura retal (°C)	TP (°C)
Conforto	$\leq 39,0$	$\leq 35,0$
Crítico	39,1 - 39,4	35,1 - 35,4
Perigo	$\geq 39,5$	$\geq 35,5$

A Figura 2 apresenta as funções de pertinência de cada variável considerada no desenvolvimento do classificador. Sendo as variáveis de entrada (TBS, UR e TP) pertencentes aos intervalos baixo (B), médio (M) e alto (A) e a saída (TRE) classificada em níveis de conforto (C), crítico (Cr) e perigo (P).

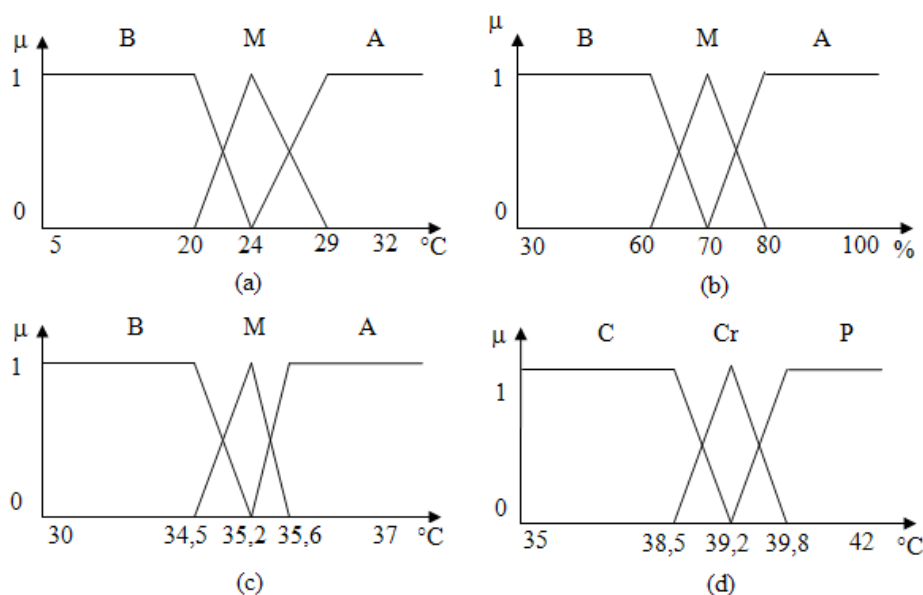


Figura 2. Funções de pertinência do classificador desenvolvido. (a) TBS, (b) UR, (c) TIV, (d) TRE.

Para verificar o desempenho do CF em relação à estimativa de estresse térmico foi realizada a frequência de acertos entre estas variáveis (Tabela 3), ou seja, entre a temperatura TR medida nos animais durante o período experimental *versus* a sua estimativa TRE pelo CF desenvolvido.

Tabela 3. Frequência de acertos entre as classificações de temperatura retal medida e estimada.

TRE \ TR	Conforto	Crítico	Perigo	Total
Conforto	71,6%	14,4%	2,6%	88,5%
Crítico	7,4%	3,1%	0,11%	10,6%
Perigo	0,56%	0,11%	0,22%	0,89%
Total	79,49%	17,61%	2,9%	100%

De acordo com estes resultados, houve uma coincidência de 75% entre as classificações. O classificador obteve um desempenho positivo devido à sua capacidade em prever um estado fisiológico de bovinos de corte e coincidir em 75% com a temperatura retal aferida nos animais.

4. Conclusões

Foi desenvolvido e avaliado um classificador de estresse térmico para bovinos de corte baseado em Lógica Difusa. Tal classificador possibilitou a integração de informações de variáveis obtidas com sensores não invasivos para estimar uma resposta fisiológica (temperatura retal) e determinar o nível de estresse térmico dos animais. A fim de aprimorar o classificador, ou seja, aumentar a frequência de acertos entre a temperatura retal estimada e o seu valor real nos animais, alguns ajustes nas funções de pertinência e na base de regras poderiam ser realizados, aumentando por exemplo o número de intervalos das funções de pertinência (termos linguísticos). Além disso, o classificador pode ser ajustado para leitura de outras variáveis obtidas por outros tipos de sensores como, por exemplo, a temperatura de globo negro.

Agradecimentos

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) pela bolsa de iniciação científica concedida.

Referências

- BROWN-BRANDL, T. M.; JONES, D.D.; WOLD, W.E.; Evaluating modelling techniques for cattle heat stress prediction. *Biosystems Engineering*, v. 91, n. 4, p. 513–524, 2005.
- KNÍŽKOVÁ, I. et al. Applications of infrared thermography in animal production. *Journal of Thermal Biology*, Kidlington, v. 22, n. 3, p. 329–336, 2007.
- NÄÄS, I. A. Uso de técnicas de precisão na produção animal. *Revista Brasileira de Zootecnia*, Viçosa, v. 40, p. 358–364, 2011.
- NASCIMENTO, G. R. et al. Índice Fuzzy de conforto térmico para frangos de Corte. *Engenharia Agrícola*, Jaboticabal, v. 31, n. 2, p. 219–229, 2011.
- PADODARA, R. J.; JACOB, N.; Climate Change: effect on growth of animals. *Journal of Agricultural Science*, v. 2, n. 4, p. 85–90, 2013.
- PÉRISSINOTTO, M.; MOURA, D. J.; CRUZ, V. F.; Conforto térmico de bovinos leiteiros confinados em clima subtropical e mediterrâneo pela análise de parâmetros fisiológicos utilizando a teoria dos conjuntos Fuzzy. *Ciência Rural*, Santa Maria, v. 39, n. 5, p. 1492–1498, 2009.
- SILVA, R.G. Introdução à bioclimatologia animal. São Paulo: Nobel, 286 p., 2000.
- TAN, J. H.; et al.; Infrared thermography on ocular surface temperature: A review. *Infrared Physics & Technology*, v. 52, p. 97–108, 2009.



O EFEITO DO ULTRASSOM DE BAIXA FREQUÊNCIA SOBRE O ÍNDICE DE VELOCIDADE DE GERMINAÇÃO DE SEMENTES DE PAU-CIGARRA (*SENNA MULTIJUGA*)

R.S.S. Venâncio¹, F.C.M. Pinã-Rodrigues¹, A.O. Martins²

(1) Universidade Federal de São Carlos, Rodovia João Leme dos Santos, Km 110, 18052-780, Sorocaba, SP,
s_renata@hotmail.com, fpina@ufscar.br

(2) Universidade Federal de São Carlos, Rodovia Anhanguera, Km 174, 13600-970, Araras, SP,
amarildo.martins@pq.cnpq.br

Resumo: Entender o processo de germinação é fundamental para produção de mudas, utilizadas no reflorestamento de áreas degradadas. Para iniciar a germinação são necessários alguns fatores externos, como luz, água e oxigênio. Determinadas espécies adotam uma estratégia de sobrevivência para superar condições ambientais adversas, nesse caso a germinação não acontece mesmo quando as sementes são viáveis e o ambiente apresenta condições externas favoráveis, essas sementes então são consideradas dormentes, e germinam apenas quando esse processo é interrompido, isto só ocorre quando as condições forem favoráveis para a sobrevivência da espécie. Estudos anteriores demonstram que o ultrassom aumenta a taxa de germinação e de crescimento, mas tem sido eficaz apenas quando as sementes encontram-se em meio líquido, pois o tratamento facilita a absorção de água pelas sementes. O presente trabalho teve como objetivo avaliar o efeito do ultrassom de baixa frequência sobre a germinação de *Senna multijuga*, espécie nativa da Mata Atlântica e utilizada no reflorestamento de áreas degradadas. O experimento avaliou diferentes tempos de imersão (1, 2, 4, 8 e 10 min) em água, colocadas para germinar em caixa gerbox sobre papel. Após os tratamentos foi analisado o índice de velocidade de germinação (IVG). Sementes que permaneceram por 4 minutos no ultrassom atingiram o IVG de 2,132. Já as sementes que permaneceram por 10 minutos no banho de ultrassom apresentaram o IVG de 1,126. As sementes que não sofreram nenhum tratamento (controle) atingiram o IVG de 1,624. Com esses resultados é possível concluir que o ultrassom é um tratamento eficiente para quebra da dormência das sementes de *Senna multijuga*, particularmente quando o tratamento é por curto tempo, nesse caso 4 minutos.

Palavras-chave: germinação, ultrassom, reflorestamento.

THE EFFECT OF ULTRASOUND OF LOW FREQUENCY ON THE GERMINATION SPEED INDEX OF PAU-CIGARRA (*SENNA MULTIJUGA*)

Abstract: Understand the process of germination is essential for seedling production, used in reforestation of degraded areas. To start the germination needs some external factors such as light, water and oxygen. Certain species adopt a survival strategy to overcome adverse environmental conditions, in this case germination does not occur even when the seeds are viable and the environment has favorable external conditions, these seeds are then considered dormant, and germinate only when this process is interrupted, this only occurs when conditions are favorable for the survival of the species. Previous studies demonstrated that ultrasound increases the rate of germination and growth, but has been effective only when the seeds are in liquid medium for treatment facilitates the absorption of water by the seed. This study aimed to evaluate the effect of low frequency ultrasound on the germination of *Senna multijuga*, a native species of the Atlantic Forest and used for the reforestation of degraded areas. The experiment evaluated different immersion times (1, 2, 4, 8 and 10 min) in water, germinated in seedling box on paper. After treatments the germination speed index (GESI) was analyzed. Seeds that remained for 4 minutes in ultrasound reached the GESI of 2,132. Already the seeds that remained for 10 minutes in the ultrasound showed the GESI of 1,126. The seeds that did not undergo any treatment (control) reached the GESI of 1,624. With these results we conclude that ultrasound is an effective treatment for breaking dormancy of seeds of *Senna multijuga*, particularly when the treatment is for a short time, in this case 4 minutes.

Keywords: germination, ultrasound, reforestation.

1. Introdução

Alterações na vegetação podem causar desequilíbrio no ecossistema, e a nova vegetação pode influenciar os processos físicos, químicos e biológicos do solo. Por isso é recomendado a revegetação local com o objetivo de melhorar também as condições do solo de áreas degradadas (CASSIOLATO et al., 2010).

Segundo Ferreira et al. (2004) a germinação é um conjunto de processos fisiológicos no embrião, que se inicia na embebição e culmina na protrusão da radícula dos envoltórios da semente. Compreender esse processo é fundamental para produção de mudas, utilizadas no reflorestamento de áreas degradadas.

Para o processo de germinação são necessários alguns fatores externos, como luz, água e oxigênio. Muitas espécies que possuem sementes viáveis não germinam mesmo quando o ambiente em que se encontram apresentam fatores externos favoráveis, essas são chamadas de dormentes. A dormência é considerada uma estratégia de sobrevivência adotada por muitas espécies na natureza para superar condições ambientais adversas, e as sementes só germinam quando houver condições favoráveis para a sobrevivência da espécie (BARBOSA et al., 2007; MORI et al., 2012).

A Mata Atlântica é considerada um hotspot de biodiversidade, abrigando uma rica diversidade de fauna e flora. Essa rica biodiversidade desperta grande atenção, com isso esse bioma vem sofrendo cada vez mais com as ações antrópicas, sendo considerado como um dos biomas mais ameaçados do planeta, provocando muitas vezes a extinção da flora e fauna local, que atualmente conta com aproximadamente 8% de sua extensão vegetal preservada (PORTO et al., 2006).

Uma das espécies arbóreas da Mata Atlântica e recomendada no reflorestamento misto de áreas degradadas de preservação permanente é a *Senna multijuga* (LORENZI, 2008). O pau-cigarra (*Senna multijuga*), pertence à família *Caesalpinaceae*, é uma planta decídua durante o inverno, necessita de muita luz para um bom desenvolvimento, tolera sombreamento de baixa intensidade na fase juvenil, espécie pioneira (CARVALHO, 2003).

Existem inúmeras técnicas desenvolvidas para quebrar a dormência de sementes e acelerar o processo de germinação, de acordo com cada espécie. As sementes de *Senna multijuga* apresentam dormência física (causada por um envoltório impermeável à água, impedindo a embebição e, conseqüentemente, o início da germinação). Estudos demonstram que o tratamento mais eficiente para quebra de dormência dessa espécie é a imersão das sementes em água a 100°C, deixando as mesmas embebidas na água por 24 a 48 horas sob aquecimento (MORI et al., 2012; FOWLER et al., 2000).

Trabalhos anteriores demonstram que o ultrassom pode aumentar a taxa de germinação e de crescimento, levando em consideração a dosagem aplicada, pois uma dose excessiva pode causar danos graves na semente, impedindo a germinação. A partir desses resultados promissores o mundo agrícola vem demonstrando cada vez mais interesse, mas esse método tem sido eficaz quando as sementes encontram-se em meio líquido, facilitando a absorção de água pelas sementes (GORDON, 1963).

O presente trabalho teve como objetivo avaliar o efeito do ultrassom de baixa frequência sobre a germinação das sementes de pau-cigarra (*Senna multijuga*).

2. Materiais e Métodos

O estudo foi realizado no Laboratório de Sementes e Mudas Florestais (LASEM) da Universidade Federal de São Carlos (UFSCar/ Sorocaba), em câmara de germinação com luz branca a 30° C.

O modelo de ultrassom utilizado é BioWash, com capacidade de 2,5 L, sua temperatura é controlada a baixa frequência, sua frequência constante a 42 KHz.

Foram avaliados diferentes tempos de imersão (1, 2, 4, 8 e 10 min) das sementes em água destilada no ultrassom.

As sementes de *Senna multijuga* foram semeadas em caixas gerbox sobre papel umedecido com água destilada e posteriormente aplicado fungicida Orthocide 2,4 g/L (Classe III). Após os tratamentos com o ultrassom foi analisado o índice de velocidade de germinação (IVG) (MAGUIRE, 1962), através da equação apresentada a seguir:

$IVG = G1/N1 + G2/N2 + \dots + Gn/Nn$ em que:

G1, G2, Gn = número de sementes germinadas computadas na primeira contagem, na segunda contagem e na última contagem.

N1, N2, Nn = número de dias de semeadura à primeira, segunda e última contagem (LIN, 1988).

3. Resultados e Discussão

Sementes que permaneceram por 4 minutos imersas em água no ultrassom atingiram o IVG mais alto, de 2,132. As sementes que permaneceram por 10 minutos no ultrassom apresentaram seu IVG mais baixo, de 1,126. Já as sementes que não sofreram nenhum tratamento (controle) para quebra de dormência chegaram a atingir o IVG de 1,64, resultado superior ao tratamento de 10 minutos no ultrassom. Passos et al. (2013) realizaram um estudo com sementes de gliricídia (*Gliricidia sepium*), que assim como a *Senna multijuga* é uma leguminosa arbórea, utilizando diferentes potências de ultrassom (0,30 e 50 watts) e diferentes tempos de imersão em água (2, 4, 8 e 16 min). Concluíram ao fim do estudo que o tempo no banho de ultrassom influenciou a absorção de água, sendo o melhor tempo de 2 minutos. Resultado semelhante foi observado nesse estudo, as sementes de *Senna multijuga* que permaneceram por 2 minutos no banho de ultrassom foram as que alcançaram o segundo melhor IVG (Figura 1), isto comprova a eficiência do ultrassom em espécies arbóreas nesse e em trabalhos anteriores.

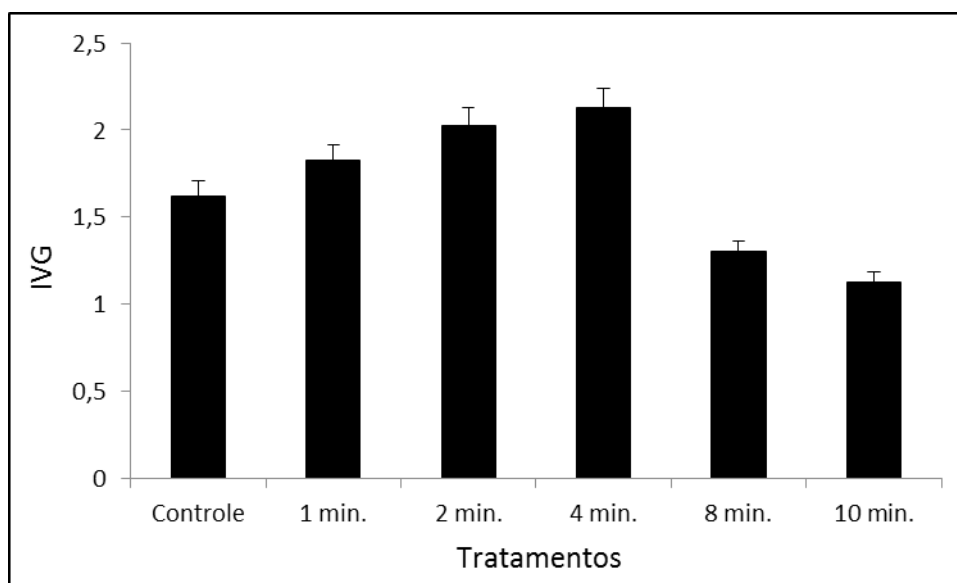


Figura 1. Índice de velocidade de germinação (IVG) de acordo com cada tratamento: controle e banho de ultrassom em diferentes tempos (1, 2, 4, 8 e 10 min).

4. Conclusões

A partir dos testes realizados nesse estudo é possível concluir que utilização do ultrassom de baixa frequência é eficiente para quebra da dormência de espécies de *Senna multijuga*, principalmente quando o tratamento é por curto tempo, nesse caso 4 minutos. Contribuindo diretamente para produção de mudas para reflorestamento com maior eficiência em curto espaço de tempo e com baixo custo.

Referências

- BARBOSA, L. M.; JUNIOR, N. A. S. A Botânica no Brasil: pesquisa, ensino e políticas públicas ambientais. In: 58º Congresso Nacional de Botânica, 1, 2007. São Paulo: Sociedade Botânica do Brasil, v. 1, 2007.
- CARVALHO, P. E. R. Espécies arbóreas brasileiras. v.1. Brasília: Embrapa Informação Tecnológica, 2003.
- CASSIOLATO, A. M. R.; MALTONO, K. L.; SCABORA, M. H. Crescimento, fosfatase ácida e micorrização de espécies arbóreas em solo de Cerrado degradado. Bragantina, Campinas, v. 69, n. 2, p. 445-451, 2010.
- FERREIRA, A. G.; BORGHETTI, F. Germinação: do básico ao aplicado. 6. ed. Porto Alegre: Artmed, 2004.
- FOWLER, A. J. P.; BIANCHETTI, A. Dormência em sementes florestais. Documentos, 40. Colombo: Embrapa Florestas, 27p., 2000.
- GORDON, A.G. The use of ultrasound in agriculture. Ultrasonics, v. 1, n. 2, p.70-77, 1963.
- LIN, S. S. Efeito do tamanho e maturidade sobre a viabilidade, germinação e vigor do fruto de palmitero. Revista Brasileira de Sementes, v. 8, n. 1, p. 57-66, 1988.
- LORENZI, H. Árvores Brasileiras: manual de identificação e cultivo de plantas arbóreas nativas do Brasil. 5. ed. São Paulo: Instituto Plantarum, 2008.
- MAGUIRE, J.D. Speeds of germination-aid in selection and evaluation for seedling emergence and vigor. Crop Science, Madison, v.2, n.2, p. 176-177, Mar. 1962.
- MORI, E. S.; PIÑA-RODRIGUES, F. C. M.; FREITAS, N. P. Sementes florestais: Guia para germinação de 100 espécies nativas. Instituto Refloresta, 2012.
- PASSOS, A. M. A.; LEITE, V. P. D.; CIPRIANI, H. N.; BOTELHO, F. J. E.; TOWNSEND, C. R. Efeito de banho de ultrassom de baixa frequência sobre a germinação e vigor de sementes de gliricídia (*Gliricidia sepium*). In: Congresso Brasileiro de Sementes, Paraná, 2013.
- PORTO, K. C.; ALMEIDA-CORTEZ, J.; TABARELLI, M. (Orgs.). Diversidade biológica e conservação da Floresta Atlântica ano norte do Rio São Francisco. Ministério do Meio Ambiente, Brasília, 2006.





ESTOQUE DE CARBONO E CÁLCULO DO ÍNDICE DE HUMIFICAÇÃO POR ESPECTROSCOPIA DE FLUORESCÊNCIA INDUZIDA EM ÁREAS COM PALMA DE ÓLEO: COLETA, PROCESSAMENTO E ANÁLISE DO SOLO

A.K.L. Silva¹, A. Segnini², D.M.B.P. Milori², M.E. de Oliveira³, L.G. Martorano³, S.S. Vasconcelos³, A.M.L. de Souza⁴, S.J.S.C. Rodrigues³, H.G.G.C. Nunes⁴, I.A. Fachini², S. Crestana³

- (1) Universidade Federal do Sul e Sudeste do Pará, Folha 31, Quadra 7, Lote Especial s/n, 68501-970, Marabá, PA, antoniokledson@gmail.com
(2) Embrapa Instrumentação, Rua XV de Novembro, 1452, 70770-901, São Carlos, SP, alineseignini@hotmail.com, debora.milori@embrapa.br, mara.brotas@hotmail.com, silvio.crestana@embrapa.br
(3) Embrapa Amazônia Oriental, Trav. Dr. Enéas Pinheiro, s/n, 66095-100, Belém, PA, marcos-ene.oliveira@embrapa.br, lucieta.martorano@embrapa.br, steel.vasconcelos@embrapa.br, saimecarvalho@yahoo.com.br
(4) Universidade Federal Rural da Amazônia, Avenida Presidente Tancredo Neves, 2501, 66.077-830, Belém, PA, adriano.souza@ufra.edu.br, garibalde13@gmail.com

Resumo: Diante da recente mudança na dinâmica de uso e ocupação na Região Nordeste do Estado do Pará, devido a expansão dos plantios da palma de óleo (dendê), o presente estudo demonstra o percurso dos processos de coleta, preparo e análise de amostras de solo para avaliar a relação entre diferentes usos e ocupações do solo com o estoque de carbono no solo e o índice de humificação da MOS. Cálculos de estoques de carbono associados com a determinação da qualidade da matéria orgânica do solo (MOS) por LIFS são fundamentais na avaliação e comparação de diferentes tipos de usos do solo. Espera-se que os resultados finais possam contribuir com o levantamento de dados e informações importantes quanto a dinâmica de carbono em cultivos de palma de óleo na Amazônia.

Palavras-chave: Amazônia Oriental, uso e ocupação do solo, densidade do solo.

CARBON STOCK AND CALCULATION OF HUMIFICATION INDEX FOR INDUCED FLUORESCENCE SPECTROSCOPY IN AREAS WITH OIL PALM: SAMPLING, PROCESSING AND ANALYSIS OF SOIL

Abstract: Given the recent changing dynamics of use and occupation in northeastern Pará State, due to expansion of oil palm plantations (dendê), this study shows the route of the processes of collection, preparation and analysis of soil samples to assess the relationship between different uses and occupations with soil carbon storage in the soil and the rate of humification of SOM. Calculations of carbon stocks associated with the determination of the quality of soil organic matter (SOM) by LIFS are critical in the evaluation and comparison of different types of land uses. It is expected that the final results can contribute with the data collection and important information about the dynamics of carbon in crops of palm oil in the Amazon.

Keywords: Eastern Amazon, land use and occupation, soil density.

1. Introdução

Apesar de ser uma região com atividades aparentemente consolidadas (LIMA, 2005), a região Nordeste do Estado do Pará tem sido palco de uma dinâmica de uso e ocupação recente devido a expansão dos plantios da palma de óleo (dendê) (*Elaeis guineensis*) (VENTURIERI, 2011). Mediante a sua importância econômica, social e ambiental para a região (MÜLLER et al. 2006; HOMMA et al., 2000), torna-se importante compreender a relação desta cultura com os processos de mudanças na paisagem e seus impactos ambientais. Além da aplicação na indústria de produção de alimentos, cosméticos e biocombustíveis (HOMMA et al., 2000), a palma de óleo tem sido apontada como uma cultura que contribui com o sequestro de carbono e redução de processos erosivos (VEIGA; FURIA, 2000; CARVALHO, 2014).

A matéria orgânica é um indicador importante de qualidade do solo e um componente importante para o bom desenvolvimento das plantas, pois está diretamente ligada com a manutenção da fertilidade e produtividade do sistema, tendo influência positiva em vários outros indicadores, como a manutenção da umidade do solo, agregação do solo, retenção de nutrientes e estoque de carbono (DAVIDSON et al., 2000; TAPIA-CORAL et al., 2005). O entendimento adequado da dinâmica do carbono no solo permite avaliar qual o melhor manejo do solo, uma vez que a MOS pode afetar diretamente sua qualidade e produtividade. Ao avaliar quantitativamente e qualitativamente a MOS em um ecossistema, pode-se obter parâmetros fundamentais para a mitigação de CO₂ na atmosfera. Com

a Espectroscopia de Fluorescência Induzida por Laser (LIFS) são obtidos índices de humificação, e com isso, a avaliação da qualidade da MOS (SEGNINI et al., 2010).

Tendo em vista a importância de se estudar a relação da expansão da Palma de óleo com questões ambientais, dentro de um contexto mais amplo de gestão ambiental rural em nível de bacias hidrográficas, o presente trabalho tem como objetivo geral demonstrar o percurso de coleta, preparo e análise de amostras de solo para estudar a relação dos diferentes usos e ocupações do solo com o carbono no solo.

2. Materiais e Métodos

2.1. Área de estudo

O presente trabalho faz parte do projeto maior que estuda a relação das mudanças de uso e ocupação do solo sobre os processos de transporte de sedimento na Sub-bacia do Rio Mariquita, afluente do Rio Acará-Mirim. Escolheu-se a propriedade “Fazenda Ipiranga”, localizada no município de Tomé-Açu - PA (Figura 1), por possuir solo predominante do tipo Latossolo Amarelo distrófico e diferentes usos e ocupações como remanescente florestal, floresta secundária, pastagem, palma de óleo e sistemas agroflorestais. A precipitação média anual é de 2399 mm, com temperatura média máxima de 32 °C, temperatura média mínima de 22,5 °C e umidade relativa do ar de 80%.

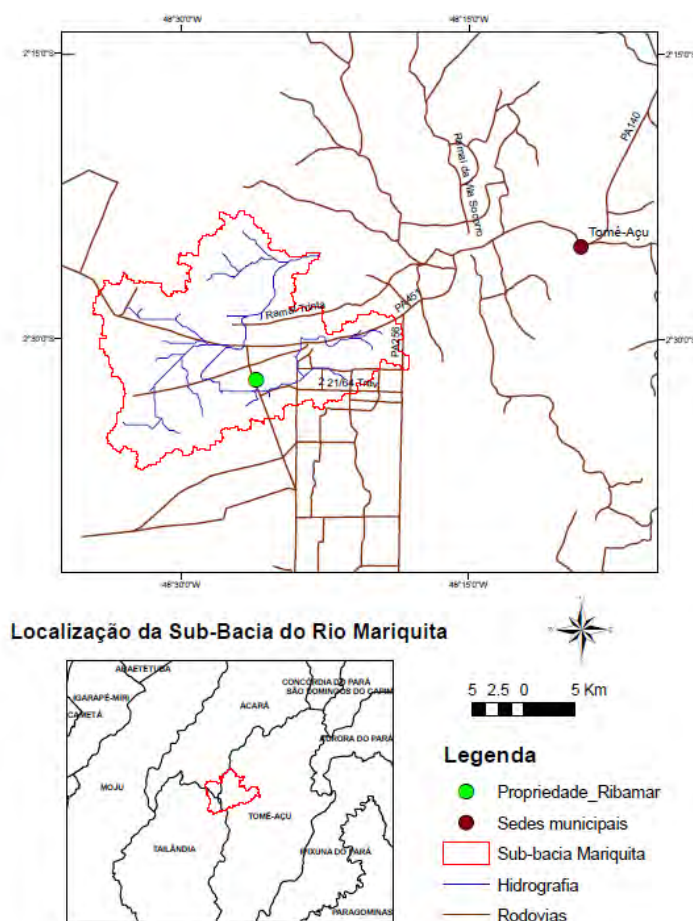


Figura 1. Localização da “Fazenda Ipiranga”.

2.2. Coleta de amostras de solos

Foram abertas em cada área três trincheiras de 2 x 1m de área e 1.3m de profundidade para coleta de solo (Figura 2) para análise física, química e especificamente de densidade do solo; Ao redor de cada trincheira, com o auxílio de um trado holandês, foram feitos 7 aberturas no solo com a finalidade de coletar amostras compostas de solo nas profundidades de 0-10, 10-20, 20-30, 30-40, 40-60, 60-80 e 80-100 cm para análise física e química do solo no Laboratório de Solos da Embrapa Amazônia Oriental (Belém-PA) (Figura 2). Nestas mesmas profundidades, porém em 3 faces da trincheira, foram coletadas amostras indeformadas de solo para medição de densidade (Figura 2), utilizando anéis volumétricos com volume conhecido, de aço inox, de 4 a 5,5 cm de diâmetro e 5 a 6 cm de altura. Foi realizado também o levantamento do histórico de uso e ocupação das áreas, por meio de entrevista com o proprietário.



Figura 2. A - Abertura das trincheiras; B - Coleta de solo com trado holandês; C - Amostras indeformadas para densidade.

3. Resultados e Discussão

3.1. Preparação de amostras - densidade, carbono e índice de humificação

Amostras indeformadas de solos foram secadas à 110 °C até massa constante (Figura 3) e pesadas em balança de precisão para a determinação da densidade do solo.

Para as análises de carbono e índice de humificação, amostras de solos foram secadas ao ar, raízes e restos vegetais foram removidos e a seguir esses solos foram passados em peneira de 2 mm. Parte dessas amostras de solo (aproximadamente 5 g) foi moída manualmente e homogeneizada utilizando nitrogênio líquido para evitar perda de carbono por elevação da temperatura no momento da moagem (fricção). Após a moagem, o solo foi passado em peneira de 0,100 mm (150 mesh).

A determinação de carbono do solo foi realizada por equipamento CHNS da Perkin-Elmer (2400 Series II CHNS/O Elemental Analyzer) (Figura 3), por combustão a seco. Para as determinações, cerca de 10 mg das amostras de solo em duplicata foram pesadas diretamente em cápsulas de estanho consumíveis, utilizando micro-balança. Em seguida, as cápsulas de estanho foram fechadas manualmente e introduzidas no forno do analisador. À medida que a amostra cai no forno, uma corrente de gás hélio é temporariamente enriquecida com oxigênio puro, ocorrendo a queima da amostra/cápsula. O estanho presente na cápsula é utilizado para acelerar o processo de combustão. A combustão quantitativa é então alcançada pela passagem da mistura de gases na presença do catalisador. O processo de queima reduz as amostras a gases elementares como CO₂, H₂O, N₂, SO₂ que são devidamente separados por um detector de condutividade térmica. Todos os resultados para a análise elementar foram calculados com base no valor de um padrão conhecido (acetanilida), utilizando o fator K.

O índice de humificação da MOS foi determinado por Espectroscopia de Fluorescência Induzida por Laser (LIFS) (Figura 3). Os espectros de emissão de LIFS foram obtidos utilizando pastilhas de solos (as amostras de solo homogêneas foram prensadas em forma de pastilhas de aproximadamente 0,5g em massa, 2 mm de espessura e 1 cm de diâmetro, em duplicata). Para a excitação das amostras de solo foi utilizado um sistema portátil de LIFS, projetado para compactar em um só sistema todo o aparato de detecção e análise de matéria orgânica, com características para portabilidade. Um laser de diodo, emitindo em 405 nm com potência máxima de 50 mW, acoplado a um cabo óptico composto por seis fibras ópticas, faz a excitação da amostra. A fluorescência e a reflectância da amostra foi coletada por uma fibra óptica central do mesmo cabo óptico que conduziu a excitação. Este sinal é conduzido até um miniespectrômetro de alta sensibilidade. Antes de atingir o miniespectrômetro, o sinal é filtrado para atenuar o sinal de reflectância. A emissão da amostra é então decomposta através de uma grade de difração fixa e detectada por um arranjo de fotodiodos previamente calibrados. Desta forma, obtêm-se o espectro de emissão que será enviado para um computador. Este fará o controle, a aquisição e o tratamento dos dados por meio de um software de aquisição de dados. Mede-se então a área do espectro de fluorescência, e a partir da razão dessa área com o carbono total do solo, determina-se o índice de humificação da MOS (H_{LIFS}) (MILORI et al., 2006).

4. Conclusões

Este trabalho é importante para o estudo de qualidade do solo dentro de áreas com a palma de óleo e para a melhora dos sistemas de plantio desta cultura. Cálculos de estoques de carbono associados com a determinação da qualidade da matéria orgânica do solo (MOS) por LIFS são fundamentais na avaliação e comparação de diferentes tipos de usos do solo. Espera-se que os resultados finais possam contribuir com o levantamento de dados e informações importantes quanto a dinâmica de carbono em cultivos de palma de óleo na Amazônia.

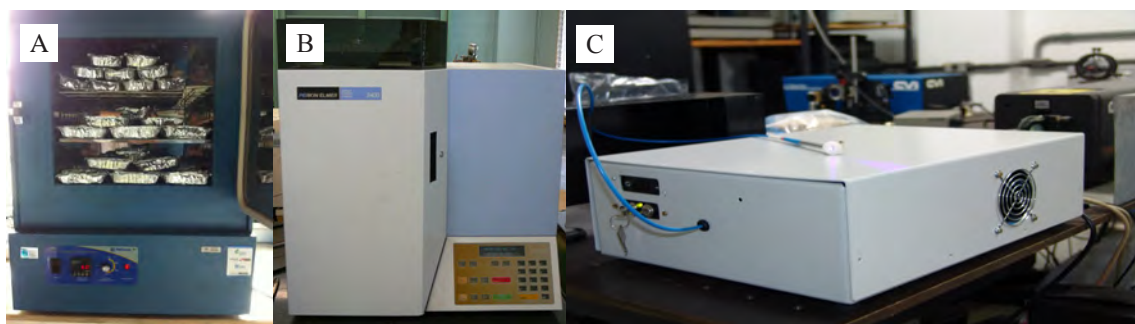


Figura 3. A - Secagem de amostras de densidade em estufa; B - Equipamento CHNS da Perkin-Elmer; C - Equipamento de Espectroscopia de Fluorescência Induzida por Laser (LIFS).

Agradecimentos

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (Capes) pela bolsa de doutorado. À Embrapa Instrumentação e Embrapa Amazônia Oriental, através dos projetos Rede Pecus e ROBIN pelo financiamento das coletas e análises. Ao importante apoio da Universidade Federal Rural da Amazônia e da Universidade Federal do Sul e Sudeste do Pará.

Referências

- DAVIDSON, E. A. et al. Effects of soil water content on soil respiration in forests and cattle pastures of Eastern Amazonia. *Biogeochemistry*, v. 48, p. 53-69. 2000.
- HOMMA, A.K.O., FURLAN JÚNIOR, J., CARVALHO, R.A. et al. Bases para uma política de desenvolvimento da cultura do dendzeiro na Amazônia. In: VIEGAS, I. de J.M., MÜLLER, A.A. A cultura do dendzeiro na Amazônia Brasileira. Belém: Embrapa Amazônia Oriental/Manaus: Embrapa Amazônia Ocidental, 2000. p.11-30.
- LIMA, A. M. M. de. Sistema de informação de recursos hídricos como subsídio a elaboração do plano diretor da bacia do Rio Capim - Pa. *Anais XII Simpósio Brasileiro de Sensoriamento Remoto*, Goiânia, Brasil, 2005, p. 3789-3796.
- MILORI, D.M.P.B.; GALETI, H.V.A.; MARTIN-NETO, L.; DIECKOW, J.; GONZÁLEZ-PÉREZ, M.; BAYER, C.; SALTON, J. 2006. Organic matter study of whole soil samples using laser-induced fluorescence spectroscopy. *Soil Science Society of America Journal* 70: 57-63.
- MÜLLER, A. A.; FURLAN JÚNIOR, J.; CELESTINO FILHO, P. A Embrapa Amazônia Oriental e o agronegócio do dendê no Pará. Embrapa Amazônia Oriental, Documentos, n. 257, Belém-PA, 67p., 2006.
- SEGNINI A, POSADAS A, QUIROZ R, MILORI DMBP, SAAB SC, VAZ CMP, MARTIN-NETO, L. 2010. Spectroscopic assessment of soil organic matter in wetlands from the high Andes. *Soil Science Society of America Journal* 74(6):2246-2253.
- TAPIA-CORAL, S. C. et al. Carbon and nutrient stocks in the litter layer of agroforestry systems in central Amazonia, Brazil. *Agroforestry Systems*, v. 65, p. 33-42. 2005.
- VEIGA, L.S., FURIA, L.R.R. Avaliação do dendzeiro como opção para o sequestro de carbono na Amazônia. In: VIEGAS, I. de J.M., MÜLLER, A.A. A cultura do dendzeiro na Amazônia Brasileira. Belém, 2000. p.125-144.
- VENTURIERI, A. Zondendê x Amarelecimento Fatal: Mapeamento de áreas com potencial de expansão e de ocorrência de amarelecimento fatal em palma de óleo (dendê) na Amazônia Legal, com ênfase no Estado do Pará. *Agroenergia em Revista*, n. 2 (Maio), 2011.



FRACIONAMENTO DE CHUMBO E ZINCO EM SOLOS CONTAMINADOS - VALE DO RIBEIRA (ADRIANÓPOLIS - PR)

J.Z. Lima¹, M.C. Kasemodel², V.G.S. Rodrigues²

(1) Escola de Engenharia de São Carlos EESC/USP, Avenida Trabalhador São-Carlense, 400, 13566-590, São Carlos, SP, jacquelinezanin@gmail.com

(2) Departamento de Geotecnia, Escola de Engenharia de São Carlos, EESC/USP, Avenida Trabalhador São-Carlense, 400, 13566-590, São Carlos, SP, makasemodel@yahoo.com.br, valguima@sc.usp.br

Resumo: Extensas regiões brasileiras estão assoladas pela contaminação por metais potencialmente tóxicos, comprometendo o uso agrícola dessas áreas. A disposição inadequada de resíduos de mineração contribui fortemente para a contaminação dos solos por metais potencialmente tóxicos. O município de Adrianópolis (PR) é um exemplo dessa realidade, onde resíduos de mineração (rejeitos do beneficiamento do minério e escórias de fundição, enriquecidos em metais potencialmente tóxicos) foram dispostos diretamente sobre o solo, no período de 1991 a 1995. A disposição de tais resíduos contribuiu para a contaminação do solo superficial, principalmente por chumbo (Pb) e zinco (Zn). De acordo com o ensaio de extração sequencial (fracionamento químico) esses metais encontram-se, sobretudo ligados aos óxidos e hidróxidos, tendo também sido detectada fração considerável desses metais na forma trocável e na forma de carbonatos (fases mais biodisponíveis). Assim, nota-se a necessidade de remoção e disposição adequada desses resíduos, já que essa área é usada para cultivo de hortaliças e criação de ovinos.

Palavras-chave: contaminação, chumbo, zinco, extração sequencial, resíduos de mineração.

CHEMICAL FRACTIONATION OF LEAD AND ZINC IN CONTAMINATED SOILS - RIBEIRA VALLEY (ADRIANÓPOLIS - PR)

Abstract: Extensive Brazilian regions are plagued by contamination with potentially toxic metals, compromising agricultural use of these areas. The improper disposal of mining waste contributes strongly to soil contamination by potentially toxic metals. The city of Adrianópolis (PR) is an example of this reality, where mining waste (tailings from the ore processing and smelting slag, enriched in potentially toxic metals) were placed directly on the ground, from 1991 to 1995. The arrangement of such waste contributed to the contamination of topsoil, mainly by lead (Pb) and zinc (Zn). According to the sequential extraction (chemical fractionation) of these metals, they are mainly bound to oxides and hydroxides having considerable fraction of these metals also been detected in exchangeable form and in the form of carbonates (more bioavailable phases). Thus, it is important the proper removal and disposal of these wastes, since this area is used for growing vegetables and rearing of sheep.

Keywords: contamination, lead, zinc, sequential extraction, mining waste.

1. INTRODUÇÃO

O Brasil apresenta grandes extensões territoriais, sendo que elevadas porções do solo são dedicadas às atividades agropecuárias, conferindo ao país destaque mundial no setor. Entretanto, frente aos atuais padrões de consumo e de produção, milhões de toneladas de resíduos são produzidos. Uma vez produzidos, a forma de disposição desses resíduos é de fundamental importância, devido ao risco inerente de contaminação ambiental. Assim, se locados de forma irregular podem provocar a contaminação de uma região, inviabilizando o possível uso da área para diversas práticas, tais como agricultura e pecuária.

De acordo com Boscov (2008), a contaminação do solo é a principal responsável pela deterioração das águas subterrâneas. Portanto, os depósitos de resíduos industriais ou domésticos, de rejeitos ou estéréis de mineração ou, ainda, de sedimentos marinhos ou fluviais estão entre as principais fontes de contaminação do solo e das águas subterrâneas. No caso dos resíduos de mineração, a contaminação do solo pode ocorrer em decorrência da elevada concentração de metais potencialmente tóxicos.

O acúmulo de metais potencialmente tóxicos no solo é de grande preocupação, pois, ao contrário dos compostos orgânicos xenobióticos, eles não sofrem nenhum tipo de degradação. Assim sendo, é reconhecido que não é a quantidade ou a concentração de um dado metal que de fato é preocupante, mas sim, a sua especiação química (fracionamento químico) (SALOMONS et al., 1995).

Vários metais são essenciais para os sistemas biológicos e devem estar presentes em concentrações apropriadas. Concentrações muito baixas provocam uma diminuição da atividade metabólica. Já concentrações elevadas, podem levar ao efeito de toxicidade (DIELS et al., 1999). No entanto, há metais que não possuem função biológica conhecida. Estes são os chamados metais não essenciais. São eles o mercúrio (Hg), o chumbo (Pb), o cádmio (Cd), o cromo (Cr), entre outros. Esses metais são tóxicos podendo vir a acarretar danos irreversíveis aos seres vivos mesmo quando em pequenas concentrações (MORAES, 2007). Desta forma, é fundamental avaliar a forma química destes metais no solo e sua concentração total, visando verificar o grau de biodisponibilidade destes metais.

Em virtude de sua geologia, o Vale do Ribeira dispõe de conhecido potencial para a mineração. De 1945 a 1995 a empresa Plumbum Mineração e Metalurgia Ltda, localizada na cidade de Adrianópolis (PR), operou na extração de Pb e, em menor escala, prata (Ag) e Zn. Durante, aproximadamente 4 anos (1991-1995) os resíduos produzidos foram então dispostos diretamente sobre o solo, sem qualquer tratamento ou impermeabilização. Nesta perspectiva, este trabalho objetivou avaliar o fracionamento químico do Pb e Zn no solo que recebeu diretamente o resíduo de mineração, visando avaliar a biodisponibilidade destes metais.

2. Materiais e Métodos

As amostras de solo analisadas nesta pesquisa foram coletadas através de sondagem a trado manual de duas polegadas de diâmetro (modelo Holandês) em campanha de amostragem realizada em maio de 2012, no município de Adrianópolis (PR), na antiga área de disposição de resíduo de mineração de Pb. Neste caso, foram estudadas a porção mais superficial do solo (solo de cobertura – 0 a 20 cm) e o solo misturado com o resíduo (20 a 60 cm), referentes ao perfil E1-P4, localizado nas coordenadas S 24° 40' 7.26" e W 48° 55' 4.41". Para verificar se estava ocorrendo ou não acréscimo da concentração de Pb e Zn pelo resíduo de mineração, foi coletada e analisada uma amostra considerada como de referência (solo xistoso da região sem influência da contaminação). Esse solo residual foi coletado na profundidade de 20 a 60 cm.

Logo após a coleta, o solo foi submetido à secagem a temperatura ambiente. Então, ao atingir peso constante foi destorroado, homogeneizado e quarteadado (pelo método de pilhas alongadas). Então, foram realizadas as seguintes análises: a) extração sequencial, através do método adotado por Tessier et al. (1979) que propõe o fracionamento em quatro etapas: a primeira, extraindo a fração trocável do solo; a segunda, a fração ligada aos carbonatos; a terceira, a fração ligada a óxidos e hidróxidos de Fe-Mn e a quarta, a fração ligada a matéria orgânica e aos sulfetos; e b) absorção atômica, conforme método 3111B do *Standard Methods for the Examination of Water and Wasterwater*.

3. Resultados e Discussão

Os resultados obtidos, para as amostras do perfil E1-P4 e para o solo residual xistoso, coletado no município de Eldorado e considerado como sendo a amostra de referência, encontram-se na Tabela 1.

Tabela 1. Concentração total de Zn e Pb.

Amostra/Profundidade	Zn (mg kg ⁻¹)	Pb (mg kg ⁻¹)
E1 - P4 (0-20 cm)	18.260,00	6.480,00
E1 - P4 (20-40 cm)	698,00	519,00
E1 - P4 (40-60 cm)	63,30	67,00
Residual xistoso (referência)	9,70	1,00

A amostra de referência é uma medida efetuada a montante da contaminação para se conhecer as concentrações geogênicas dos elementos. Esse valor é extremamente importante, já que, como consequência das rochas de origem e intemperismo, cada área apresenta suas características e parâmetros quantitativos e qualitativos intrínsecos da região. Diante disso, pela análise da Tabela 1, observa-se, de maneira geral, a exorbitante diferença positiva entre os valores encontrados na amostra de referência e os demais resultados. As concentrações dos elementos Zn e Pb são dezenas de vezes superiores ao solo residual.

A Figura 1 ilustra a variação das concentrações de Zn e Pb com a profundidade, deixando claro que a camada superficial encontra-se bem mais contaminada.

Complementando estes dados foram realizados ensaios de extração sequencial para as amostras E1-P4 (0-20 cm) e E1-P4 (20-40 cm) (Tabelas 2 e 3). Neste ensaio foram analisadas as quatro frações (trocável, ligada aos carbonatos, ligada aos óxidos e hidróxidos e ligada à matéria orgânica/sulfetos) extraídas empregando extratores com agressividades crescentes. Como consequência, os metais potencialmente tóxicos identificados em cada uma das etapas apresentam mobilidades decrescentes.

Os resultados encontrados confirmam que a camada superficial (0-20 cm) encontra-se com maiores concentrações de metais potencialmente tóxicos se comparada a camada inferior. De acordo com a Tabela 2, o Pb e o Zn, na porção superficial do solo (amostra coletada na profundidade de 0-20 cm) estão ligados, principalmente aos óxidos e hidróxidos (Etapa 3) associada a uma mobilidade reduzida. Ademais, foram detectadas também concentrações elevadas desses metais na Etapa 4 (ligados à matéria orgânica e aos sulfetos) e na Etapa 2 (ligados

aos carbonatos). A Etapa 2, ligados aos carbonatos, é considerada como disponível para a biota (de baixa a média mobilidade).

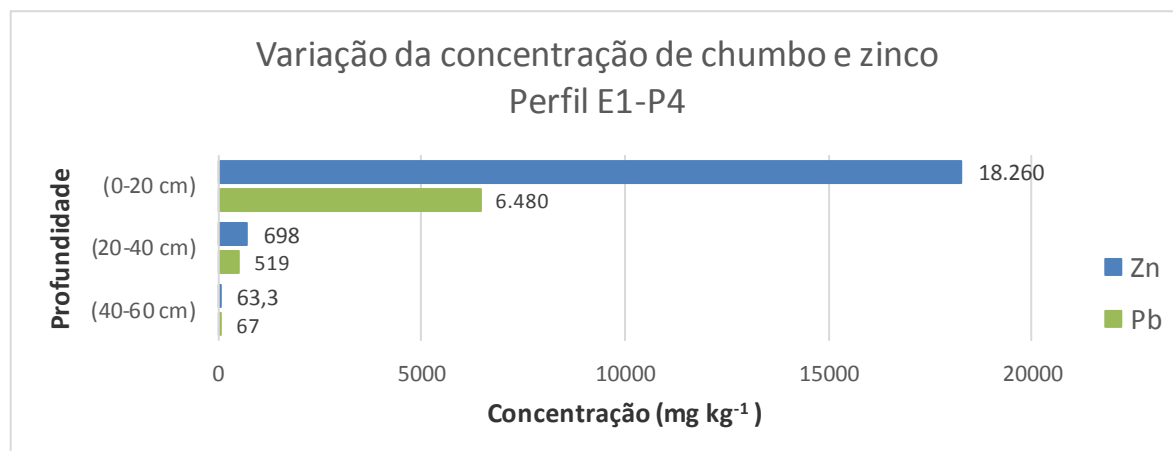


Figura 1. Variação das concentrações de zinco e chumbo com a profundidade - Perfil E1-P4.

Observa-se que a concentração de Pb associada as Etapas 1 e 2, consideradas com maior mobilidade, apresentam, respectivamente valores de 0,3% e 13%. A fração de Pb ligada aos óxidos e hidróxidos corresponde a 68% do total. Já a porcentagem de Pb ligada a matéria orgânica e aos sulfetos é de 18,4%. Quanto as frações de Zn associadas as Etapas 1 e 2 seus valores são, respectivamente, 0,3% e 7,2%. A porcentagem desse metal ligada aos óxidos e hidróxidos é novamente superior (77,7%). Já a fração de Zn associada a Etapa 4 é de 15%.

Tabela 2. Resultados da extração sequencial - Amostra E1-P4 (0-20 cm).

Etapa	Zn (mg kg ⁻¹)	Pb (mg kg ⁻¹)
Etapa 1	23,06	16,40
Etapa 2	647,20	548,00
Etapa 3	6.980,00	2.870,00
Etapa 4	1.333,60	776,00

Para a amostra coletada na profundidade de 20-40 cm (Tabela 3), observa-se baixas concentrações de Pb e Zn ligados aos carbonatos (Etapa 2) e à matéria orgânica/sulfetos (Etapa 4). O Pb e Zn, nessa profundidade, estão ligados principalmente aos óxidos e hidróxidos, que, similar ao observado na profundidade de 0-20 cm, proporciona uma redução na mobilidade dos contaminantes.

Nota-se que a concentração de Pb, nas frações consideradas de maior mobilidade (Etapas 1 e 2), correspondem a 4,1%. A fração de Pb ligada aos óxidos perfaz 66% do total. Já a fração de Pb ligada à matéria orgânica/sulfetos equivale a 30%. Para o Zn, nota-se que as frações consideradas móveis, somam 3,2%. Por outro lado, a fração de Zn ligada aos óxidos e hidróxidos é de 79%. A porcentagem deste metal associada a matéria orgânica/sulfetos é de 18%. De modo geral, para essa amostra, as concentrações de Pb e Zn ligadas as frações trocáveis são baixas, mas isso não indica que essas não estão sendo biodisponibilizadas.

Tabela 3. Resultados da extração sequencial - Amostra E1-P4 (20-40 cm).

Etapa	Zn (mg kg ⁻¹)	Pb (mg kg ⁻¹)
Etapa 1	2,94	14,40
Etapa 2	49,26	22,60
Etapa 3	1.278,00	595,00
Etapa 4	290,20	272,00

4. Conclusões

Em termos de caracterização e quantificação da área contaminada de Adrianópolis, os ensaios de espectrometria por absorção atômica e extração sequencial refletiram as elevadas concentrações de Zn e Pb, principalmente na parte mais superficial do perfil de solo analisado. De maneira geral, o Zn e Pb estão ligados aos óxidos e hidróxidos, sendo que foi verificado para o solo superficial, valores consideráveis destes metais ligados aos carbonatos, sendo que esses são considerados mais biodisponíveis para a biota.

Agradecimentos

Os autores agradecem a Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) pelo financiamento desta pesquisa (Nº Processo: 2013/04173-7).

Referências

- BOSCOV, M. E. G. Geotecnia Ambiental. Oficina de textos. São Paulo. 248p. 2008.
- DIELS, L.; SMET, M; HOOYBERGHS, L.; CORBISIER, P. Molecular Biotechnology. v. 12, p.149-158. 1999.
- MORAES, A. F.; Abordagem da Vulnerabilidade Química e Risco de Contaminação dos Solos por metais Pesados em Área dos Municípios de Pains, Arcos e Córrego Fundo – MG, Baseada nos Constituintes dos Solos Retentores dos Metais Pesados. Tese de Mestrado. Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG). 2007.
- SALOMONS, W.; FORSTNER, U.; MADER, P. (Eds). Heavy Metals: Problems and Solutions, New York, Springer Verlag. 1995. P. 19-31.
- TESSIER, A.; CAMPBELL, P. G. C.; BISSON, M. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. Analytical Chemistry. v. 51. p. 844-851. 1979.



APLICAÇÃO DO MODELO SWAT (SOIL AND WATER ASSESSMENT TOOL) PARA ESTIMAR PRODUÇÃO DE SEDIMENTO E NUTRIENTES NA MICROBACIA EXPERIMENTAL DA EMBRAPA PECUÁRIA SUDESTE

C.R. Silva¹, D.A. Bressiani¹, G.M. Bettiol², S. Crestana³

(1) Universidade de São Paulo, Avenida Trabalhador São-Carlense, 400, 13566-590, São Carlos, SP, claudio@sc.usp.br, daniebressiani@gmail.com

(2) Embrapa Pecuária Sudeste, Rodovia Washington Luiz Km s/n, 13560-970, São Carlos, SP, giovana.bettiol@embrapa.br

(3) Embrapa Instrumentação, Rua 15 de Novembro, 1452, 13560-970, São Carlos, SP, crestana@cnpdia.embrapa.br

Resumo: A implementação de tecnologias aos meios de produção agrícola permitem avanços significativos de produtividade e de manejo, propiciando melhores condições para conservação de recursos do solo e água. Neste contexto, o uso de modelos para avaliar sistemas ambientais são ferramentas indispensáveis para o entendimento de mecanismos complexos. Este trabalho teve como objetivo estimar a parcela de sedimentos e nutrientes (nitrogênio e fósforo) transportados para os rios da microbacia hidrográfica do Ribeirão Cachim, localizada no município de São Carlos, região central do Estado de São Paulo e inserida no perímetro da fazenda Cachim, sede da Embrapa Pecuária Sudeste. A metodologia inclui elaborar mapas utilizando ferramentas de SIG (Sistema de Informação Geográfica) e levantamento de dados climáticos do município do Instituto Nacional de Meteorologia (INMT). Como resultados, foram estimados valores médios de produção anual de sedimentos de 5,7 toneladas por hectare, escoamento superficial de 641 mm, percolação de 302 mm (recarga total aquífero de 304 mm e escoamento lateral de 32 mm), evapotranspiração de 576 mm para as condições de precipitação média anual de 1560 mm e valores de nitrogênio e fósforo transportados para os rios de acordo com a sazonalidade do período simulado (1992-2012). As conclusões da pesquisa indicaram o potencial de aplicação do modelo SWAT considerando-se a necessidade de ajustes nas configurações do modelo para atender cenários de condições tropicais. Para etapas futuras, a calibração e o monitoramento ambiental são imprescindíveis para comparação de dados medidos e estimados.

Palavras-chave: modelagem hidrológica, modelo SWAT, nitrogênio, fósforo, sedimentos.

APPLICATION OF THE SWAT MODEL (SOIL AND WATER ASSESSMENT TOOL) FOR ESTIMATING SEDIMENT PRODUCTION AND NUTRIENTS IN AN EXPERIMENTAL WATERSHED OF EMBRAPA PECUÁRIA SUDESTE

Abstract: The implementation of technologies in agricultural production enables significant advances in productivity and management, as well as better conditions for the conservation of soil and water resources. The use of models for the evaluation of environmental systems is an indispensable tool for the understanding of complex mechanisms. In this study, we estimated the amount of sediment and nutrients (nitrogen and phosphorus) transported to the rivers within the sub basin of Ribeirão Cachim, located in the city of São Carlos, central region of São Paulo, Brazil within the area of the Cachim farm, headquarters of Embrapa Cattle Southeast. The method includes the preparation of maps using GIS tools and survey of climatic data of the municipality by the National Institute of Meteorology (INMT). It provided estimated average values of annual sediment production of 5.7 tons per hectare, runoff of 641 mm, percolation of 302 mm (total aquifer recharge of 304 mm and 32 mm lateral flow), evapotranspiration of 576 mm for the conditions of average annual rainfall of 1560 mm and values of nitrogen and phosphorus transported to the rivers according to the seasonality of the simulated period (1992-2012). These findings indicate the potential of application of the SWAT model, although adjustments in the settings of model scenarios are necessary for tropical conditions to be simulated. Calibration and environmental monitoring are essential for the comparison of measured and estimated data in future steps.

Keywords: hydrologic modeling, SWAT model, nitrogen, phosphorus, sediments.

1. Introdução

A crescente demanda por recursos naturais tem gerado discussões e fomentado preocupações na sociedade. Para as próximas décadas serão necessários planejamento estratégico, avanços tecnológicos e aprimoramento de ferramentas que conciliem os esforços de viabilizar desenvolvimento com conservação de recursos.

Nos estudos ambientais, a delimitação das áreas por bacia hidrográfica tem significativa importância, pois permite identificar os problemas decorrentes da poluição difusa, processos de degradação ambiental e nível de comprometimento das atividades desenvolvidas na área estudada. Minotti (2006) avaliou a perda de solo em bacias hidrográficas de maneira qualitativa como indicador de vulnerabilidade e observa a escassez de informações, principalmente para os ambientes tropicais. Palm et al. (2004), Neves et al. (2006) e Silva (2014) destacaram a importância do nitrogênio na questão da segurança alimentar e da degradação ambiental.

O objetivo do trabalho é estimar a produção de sedimentos e nutrientes (nitrogênio e fósforo) transportados para os rios da microbacia do Ribeirão Canchim no período de 1992-2012 utilizando o modelo SWAT (Soil and Water Assessment Tool).

2. Materiais e Métodos

2.1. Localização da área de estudo

A área de estudo se localiza na região central do Estado de São Paulo, Planalto de São Carlos (Planalto Ocidental Paulista) no município de São Carlos, topograficamente na região de ligação da Serra Chibarro e Serra do Cuscuzeiro, entre as coordenadas geográficas 21°55' e 22°00' Sul, 47°48' e 47°52' Oeste, e entre as cotas de altimetria 690 e 911 metros.

2.2. Softwares utilizados

Foram utilizados os seguintes softwares para o desenvolvimento do trabalho: SWAT, ArcSwat 2005 e ArcGis 9.3.

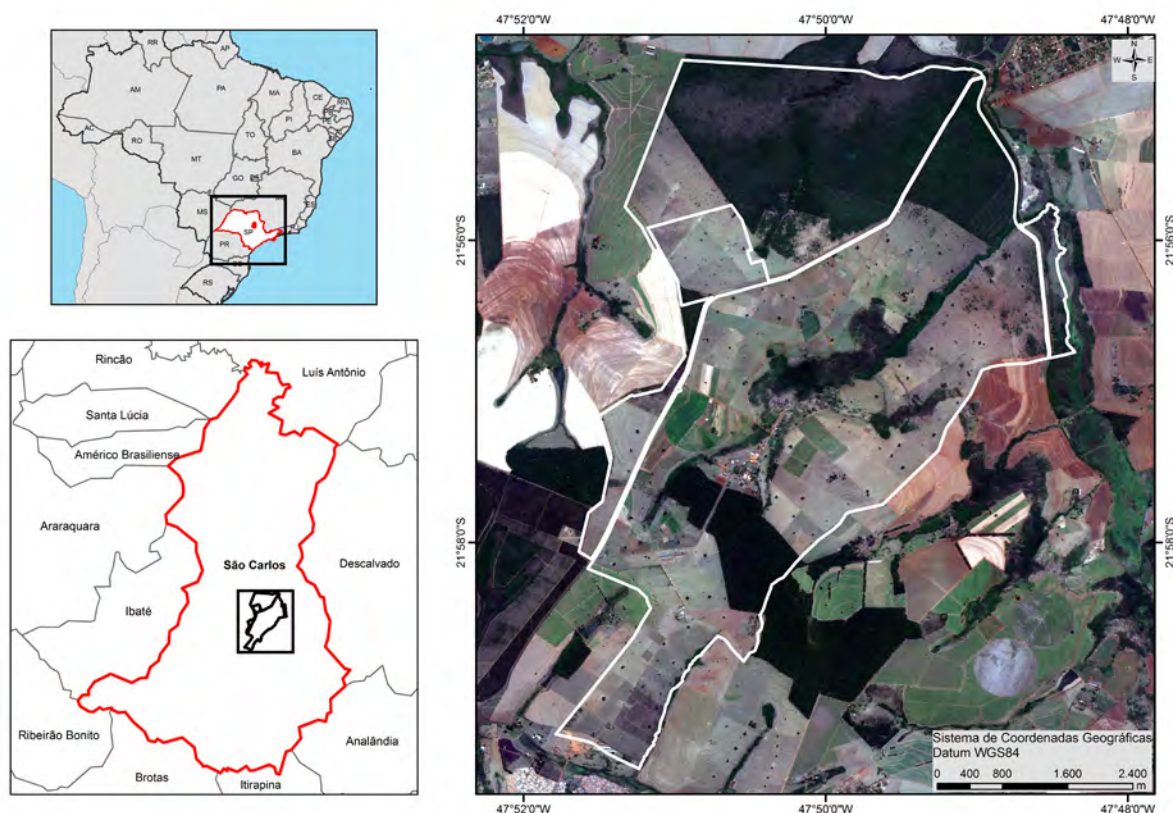


Figura 1. Localização da microbacia do Ribeirão Canchim - inserida na Embrapa Pecuária Sudeste.

2.3. Base Cartográfica

Para geração do Modelo Digital de Elevação (MDE) utilizou-se imagem do TOPODATA com resolução espacial de 30m (INPE). Foram gerados mapas de uso e ocupação do solo (Figura 2), mapas de solos, mapa hipsométrico e mapa de declividade pelo software ArcGis 9.3 a partir da base de dados da Embrapa Pecuária Sudeste.



Figura 2. Mapa de uso e ocupação do solo.

2.4. Dados Climatológicos

Foram utilizados dados de clima provenientes do banco de dados do INMET para a cidade de São Carlos de 1965 até 2012. Para entrada do modelo SWAT são necessários dados diários de precipitação, temperatura máxima e mínima, radiação solar, umidade relativa e velocidade do vento. Recomenda-se o uso de séries históricas com maior quantidade e qualidade de dados para não comprometer a confiabilidades dos resultados do modelo. A partir das séries históricas, estatísticas foram geradas utilizando uma macro do Excel WGN Macro, disponível no site do SWAT, para que o modelo simule as falhas nas séries, de forma estocástica com base nas estatísticas geradas.

2.5. Modelo SWAT

O modelo SWAT (Soil and Water Assessment Tool) é uma ferramenta efetiva para avaliação de recursos hídricos nos processos hidrológicos, pois fornece simulações de processos erosivos, escoamento de água no solo, evaporação/evapotranspiração, crescimento de plantas, dinâmica de nutrientes, dinâmica de pesticidas, dentre outros. É um modelo matemático semi-distribuído complexo que opera em escala de bacia hidrográfica, desenvolvido pelo Departamento de Agricultura dos Estados Unidos (USDA-ARS) (Gassman et al, 2007).

No modelo SWAT foram geradas 3 sub-bacias e 97 Unidades de Resposta Hidrológicas (HRU'-s) que representam uma combinação de 3 níveis de informações (uso e ocupação do solo, tipo de solo e classe de declividade) e não possuem identificação geográfica dentro da sub-bacia. Nas HRU's foram efetuados os cálculos do balanço hidrológico, de crescimento de plantas, nutrientes e sedimentos, subsequentemente roteados nas sub-bacias correspondentes.



Figura 3. Unidades de Respostas Hidrológicas geradas e localização na microbacia.

3. Resultados e Discussão

A partir da elaboração de mapas e inserção de dados de entrada no modelo, foi possível aplicar o modelo SWAT para microbacia hidrográfica do Ribeirão Cachim. Na tabela 1 são apresentados os principais dados obtidos da modelagem SWAT para microbacia do Ribeirão Cachim.

Tabela 1. Principais informações obtidas pelo SWAT na microbacia do Ribeirão Canchim.

Precipitação média anual (mm):	1560	Total de perda de sedimentos (t/ha):	5,7
Escoamento superficial (mm):	641,5	Total de perda de nitrogênio orgânico (kg/ha):	8,561
Recarga total para aquífero (mm):	303	Total de perda de fósforo orgânico (kg/ha):	1,166
Percolação (mm):	302,5	Nitrato gerado em precipitação (kg/ha):	15,541
Evapotranspiração (mm):	575,8	Fósforo lixiviado (kg/ha):	2,344

O modelo SWAT é um modelo hidrossedimentológico e os dados de saída são inerentes aos índices de precipitação da área de estudo. Os valores de perda de solo/nutrientes variam de acordo com a cultura, manejo e área estudada. Bertoni & Lombardi Neto (1999) determinaram que a perda de solo anual para o estado de São Paulo eram de 12,4 t/ha para cana de açúcar, 0,9 t/ha para laranja, 12 t/ha para milho, 0,4 t/ha para pastagens, 0,9 t/ha para reflorestamento. Silva et. al (2010) calcularam a previsão da perda de solo na Fazenda Canchim-SP utilizando geoprocessamento e a Equação Universal de Perda de Solo. Os valores anuais obtidos da perda de solo em função de diferentes coberturas foram: 0,39 t/ha para mata nativa, 2,9 t/ha para eucalipto, 3,86 t/ha para pastagem, 32,5 t/ha para cana e 42 t/ha para milho. Embora a etapa proposta não tenha contemplado dados experimentais, a perda de solo estimada na microbacia do Canchim foi de 5,7 t/ha para uso e ocupação majoritariamente definidos por pastagens (em torno de 61,5% da área total), mata nativa (em torno de 26 % da área total) e milho (em torno de 6.5% da área total). A análise dos dados estimados pelo modelo SWAT em relação aos nutrientes será realizada com o início do monitoramento dos parâmetros de qualidade de água para as condições locais da microbacia estudada.

4. Conclusões

O estudo da produção de sedimentos e transporte de nutrientes utilizando o modelo SWAT na microbacia do Ribeirão Canchim é planejado para ser realizado em diversas etapas. Previamente a comparação com dados experimentais a ser realizada, pode-se concluir que a estimativa de perda anual de solo em comparação com os trabalhos referenciados não indicou valor elevado de perda de solo de maneira a comprometer a qualidade dos mananciais. Dados estimados de nutrientes serão comparadas com início do monitoramento da qualidade de água em diversos pontos da microbacia. O modelo SWAT requer diversos dados de entrada e faz-se necessário construir um banco de dados para medidas de vazões, informações da rotina de aplicação de nutrientes nas culturas e alterar configurações padrões para atender as condições tropicais.

Agradecimentos

À CAPES pela bolsa concedida, a Universidade de São Paulo, a Escola de Engenharia de São Carlos, ao Centro de Ciências da Engenharia Aplicada ao Meio Ambiente, a Embrapa Instrumentação e Embrapa Pecuária Sudeste pela infraestrutura prestada e apoio de pessoal.

Referências

- BERTONI, J.; LOMBARDI NETO, F. Conversação do Solo. Piracicaba: Livroceres. 392 p.
- GASSMAN, P.W.; REYES, M.R.; GREEN, C.H.; ARNOLD, J.G. The Soil and Water Assessment Tool: Historical Development, Applications, and Future Research Directions. Transactions of the ASABE. American Society of Agricultural and Biological Engineers. v. 504, p.1211-1250, 2007.
- MINOTTI, R.T. Abordagens Qualitativa e Quantitativa de micro-bacias hidrográficas e áreas alagáveis de um compartimento médio do médio Mogi-superior/SP. Tese (Doutorado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2006.
- NEVES, F. F.; SILVA, F.G.B.; CRESTANA, S. Uso do Modelo AVSWAT na avaliação do aporte de nitrogênio (N) e fósforo (P) aos mananciais de uma microbacia hidrográfica contendo atividade avícola. Revista Engenharia Sanitária e ambiental. v. 11, n.4. , p.311-317, 2006.
- PALM, C.A.; MACHADO, P.L.O.A.; MAHMOOD,T.; MELILLO, J.; MURRELL,S.T.; NYAMANGARA,T.; SCHOLES, M.; ELSJE SISWORO,J.; OLESEN,J.E.; PENDER, J.; STEWART, J.; GALLOWAY, J. Societal Responses for Addressing Nitrogen Fertilizer Needs: Balancing Food Production and Environmental Concern. Assessing the impacts of fertilizer use on food production and the environment. The Scientific Committee on Problems of the Environment p.71-89, 2004.
- SILVA, C.R. Aplicação do modelo SWAT para estimar produção de sedimentos e transporte de fósforo e nitrogênio na microbacia do ribeirão Canchim - Embrapa Pecuária Sudeste. Dissertação (Mestrado) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2014.
- TOPDATA. Disponível em: <<http://www.dsr.inpe.br/topodata/>>. Acesso em: 11/ago./2014.
- SILVA, F.G.B.; MINOTTI, R. T.; LOMBARDI NETO, F.; PRIMAVESI, O.; CRESTANA, S. Previsão da perda de solo na Fazenda Canchim – SP (EMBRAPA) utilizando geoprocessamento e o USLE 2D. Revista Engenharia Sanitária Ambiental. V.15, n.2, p. 141-148, abr/jun 2010.



SIMULAÇÃO DO RENDIMENTO DO FEIJOEIRO (*PHASEOLUS VULGARIS* L.) EM DIFERENTES ÉPOCAS DE CULTIVO PELO MODELO “CROPGRO-DRY BEAN”

M.G. dos Santos¹, V.M.R. Oliveira¹, G. de F. Dantas¹, R.T. de Faria¹

(1) Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Via de Acesso Prof. Paulo Donato Castellane, s/n, Jaboticabal, SP, miqueiassjp@yahoo.com.br, vinicius_mendes@hotmail.com, geffson@hotmail.com, rogeriofaria@fcav.unesp.br.

Resumo: O objetivo deste trabalho foi investigar os efeitos da época de semeadura no estabelecimento e na produtividade do feijoeiro, mediante simulações em computador, com o modelo CROPGRO-Dry bean para Jaboticabal – SP. Os tratamentos consistiram da combinação entre épocas de semeadura, sistemas de plantio, com ou sem irrigação. A semeadura ocorreu nas seguintes datas: 10 de outubro; 10 de novembro; 10 de dezembro; 10 de janeiro; 10 de fevereiro; 10 de março; 10 de maio; 10 de junho; e 10 de julho. Foram realizadas simulações para essas datas com sistemas de plantio convencional e direto, com 4000 kg ha⁻¹ de palha de milho, sob condições de limitação de água (sequeiro) e sem stress hídrico (irrigado automaticamente ao atingir 50% de água disponível). Sob sequeiro, são maiores os riscos do estabelecimento do feijoeiro fora da janela de semeadura entre dezembro e março. Cultivos irrigados promovem maiores índices de produtividade, sobretudo nos períodos onde a déficit hídrico. O sistema plantio direto influencia a produtividade do feijoeiro, em detrimento da menor evapotranspiração da cultura nesse sistema. O modelo CROPGRO-Dry bean mostrou ser uma ferramenta viável, capaz de prever o rendimento do feijoeiro cultivado em diferentes épocas.

Palavras-chave: simulação por computador, *Phaseolus vulgaris*, época de semeadura, sistema de plantio.

SIMULATION OF EFFICIENCY OF THE BEAN (PHASEOLUS VULGARIS L.) AT DIFFERENT TIMES OF THE CROP MODEL “CROPGRO-DRY BEAN”

Abstract: The of this study was to investigate the effects of sowing date on establishment and grain yield through computer simulations, with CROPGRO-Dry bean to Jaboticabal - SP. The treatments consisted of the combination with sowing date, tillage systems, with or without irrigation. Sowing took place on the following dates: October 10; November 10; December 10; January 10; February 10; March 10; May 10; June 10; and July 10. Simulations for these dates were performed with conventional and no-tillage systems, with 4000 kg ha⁻¹ of maize straw under conditions of limited water (rainfed) and without water stress (irrigated automatically when reaching 50% of available water). Under rainfed conditions, are higher risks of establishing the bean out of the sowing window between December and March. Irrigated crops promote higher productivity, especially in periods where the water deficit. The tillage system influences the grain yield at the expense of lower evapotranspiration in this system. The CROPGRO-Dry bean proved to be a viable, able to predict the yield of common bean grown in different eras tool.

Keywords: computer simulation, *Phaseolus vulgaris*, season of sowing, planting system.

1. Introdução

O feijão (*Phaseolus vulgaris*) é uma das culturas mais importante do Brasil, sendo a segunda cultura em área plantada, ocupando uma área de aproximadamente 3,3 milhões de hectares (CONAB 2014).

No país, a cultura apresenta grande variabilidade na produtividade, em função do cultivo sob diferentes níveis de investimento. A média de produtividade do país é de aproximadamente 1030 kg ha⁻¹, no entanto, em lavouras sob alta tecnologia e irrigadas, pode-se alcançar valores superiores a 3.000 kg ha⁻¹, sobretudo, com a utilização de cultivares adaptadas e sistemas de produção conservacionistas, como é o caso do plantio direto (SILVA et al., 2011b).

O cultivo do feijão é realizado em três safras, em detrimento da época de semeadura, sendo a primeira denominada “safra das águas” (outubro a dezembro), a segunda “safra da seca” ou “safrinha” (fevereiro a março) e a terceira, a “safra de outono/inverno” (maio a julho), normalmente conduzida sob irrigação suplementar. Cada uma dessas safras apresentam peculiaridades, que induzem ou não, o cultivo em cada uma delas. Na região do cerrado, a “safra das águas” apresenta como inconveniente o risco de ocorrência de chuvas no período da colheita, podendo comprometer a produção. Na “safra da seca”, o risco da falta ou distribuição irregular das chuvas é maior, afetando sensivelmente o rendimento. A “safra de outono/inverno” coincide com o período seco, e desse modo, surge como alternativa para áreas irrigadas.

Além do fator hídrico, existem outros aspectos climáticos que interferem diretamente no desenvolvimento do feijoeiro, e que se apresentam de maneira distinta ao longo do ano. Segundo Silva et al. (2011a), a falta de conhecimento do clima tem sido motivo de preocupação no setor agrícola, já que decisões técnicas e políticas precisam ser tomadas de maneira adequada e em tempo hábil, no entanto, o tempo disponível nem sempre é o suficiente.

Segundo Oliveira et al. (2012), os modelos computacionais são excelentes alternativas para a estimativa da produtividade de culturas, permitindo a realização de estimativas em função das práticas de manejo do solo e condições climáticas que ocorrem durante a estação de crescimento, em curto espaço de tempo. O Sistema de Apoio à Decisão para Agrotecnologia Transferência (DSSAT) é um exemplo dessas ferramentas computacionais, sendo constituído de um conjunto de modelos que simulam o crescimento, desenvolvimento e produtividade, em função da dinâmica-planta-atmosfera do solo (HOOGENBOOM et al., 2012). Dentre esses modelos, está presente o CROPGRO, que permite simular os principais processos fisiológicos de espécies leguminosas, tais como as culturas de feijão, feijão-caupi, amendoim e soja.

Desse modo, o objetivo deste trabalho foi investigar os efeitos da época de semeadura no estabelecimento e na produtividade do feijoeiro, mediante simulações em computador, com o modelo CROPGRO-Dry bean para Jaboticabal – SP.

2. Materiais e Métodos

As simulações foram feitas para cidade de Jaboticabal – SP (latitude 21°15'17"S, longitude 48°19'20"W e altitude de 607 m), cujo clima é classificado como subtropical-mesotérmico. A temperatura média anual na região é de 22°C e a precipitação média anual está ao redor de 1.424 mm. Os solos predominantes são Latossolo Vermelho-Escuro de fase arenosa e Latossolo Roxo. O relevo apresenta-se em grande extensão como suave-ondulado e ondulado, com altitude variando entre 465 e 685 m.

Os dados meteorológicos requeridos pelo modelo CROPGRO-Dry bean constituíram-se de registros diários de 14 anos (1999 a 2013), de temperaturas máxima, mínima e média, umidade relativa do ar, radiação solar, precipitação e velocidade do vento a 2 m, obtidos da estação climática da UNESP/Jaboticabal. O solo utilizado foi o de média retenção de água. Na simulação foi utilizada a cultivar Carioca (G4017), cultivada no espaçamento de 0,5 m entre linhas, com 15 plantas por m².

Os tratamentos consistiram da combinação entre épocas de semeadura, sistemas de plantio, com ou sem irrigação. A semeadura ocorreu nas seguintes datas: 10 de outubro; 10 de novembro; 10 de dezembro; 10 de janeiro; 10 de fevereiro; 10 de março; 10 de maio; 10 de junho; e 10 de julho. Foram realizadas simulações para essas datas com sistemas de plantio convencional (SPC) e direto (SPD), com 4000 kg ha⁻¹ de palha de milho, sob condições de limitação de água (sequeiro) e sem stress hídrico (irrigado automaticamente ao atingir 50% da água disponível).

As simulações de longo período foram realizadas na sub-rotina “seasonal do sistema DSSAT 4.5”, a qual permite a simulação de ciclos de cultivos durante os vários anos considerados na série de dados meteorológicos históricos, assumindo-se as mesmas condições iniciais de solo e de manejo da cultura e diferentes condições meteorológicas ao longo dos anos analisados.

3. Resultados e Discussão

Observa-se a redução dos índices de produtividade do feijoeiro semeado durante os meses de maio a novembro, sobretudo, no cultivo em sequeiro (Figura 1). As maiores produtividades são alcançadas durante a “safra da seca” (10/01, 10/02 e 10/03) e a “safra das águas”, especificamente no mês de dezembro. Sob irrigação, não se observa distinção entre as produtividades.

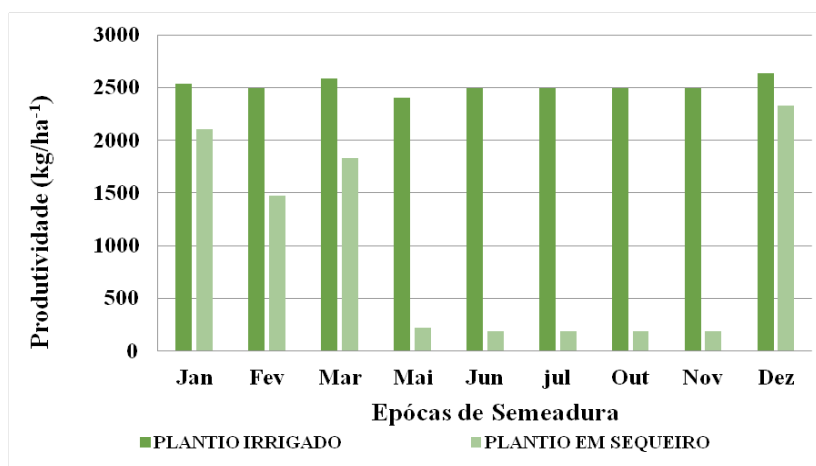


Figura 1. Produtividade do feijoeiro (cultivar Carioca G4017), em diferentes épocas de semeadura e regime hídrico, em 14 anos de simulações, para Jaboticabal, SP.

Este comportamento é explicado em detrimento do ciclo da cultura semeada nos meses de janeiro, fevereiro, março e dezembro, cultivada na “safra das águas”, ocorrer durante o verão e outono, onde existe uma maior disponibilidade hídrica para a região. Segundo Silva et al. (2011a) o estresse hídrico é a principal causa do baixo rendimento do feijoeiro, em função das limitações anatômicas e fisiológicas da cultura, isso porque a mesma possui baixa capacidade de recuperação após a deficiência hídrica, além do sistema radicular pouco desenvolvido.

Não houve distinção entre os índices de produtividade do feijoeiro cultivado sob SPD e SPC, quando irrigado. No entanto, sob sequeiro, o cultivo de feijão no SPD foi mais eficiente no uso da água (Figura 2). Esses resultados estão de acordo com Bizari et al. (2009), que ao trabalhar com a determinação de coeficientes de cultura (Kc) e produção de grãos e seus componentes no feijoeiro irrigado, em diferentes sistemas plantio, também observaram a maior eficiência no uso da água pela cultura no SPD. Ferreira et al. (2011), avaliando a produção de massa seca, a quantidade de N e a taxa de decomposição da crotalária e do sorgo forrageiro, associadas a sistemas de manejo do solo e seus efeitos na produtividade do feijoeiro comum, também observaram que a maior produtividade de grãos da cultura do feijoeiro comum ocorre em SPD. No entanto, Arf et al. (2004) estudando o efeito do preparo e não preparo do solo, observaram que o solo onde foi realizado o preparo, proporcionou maior produtividade de grãos em relação ao SPD. Segundo Santos et al. (2009), a deposição de material vegetal na superfície do solo, proporcionado no SPD, contribui para a manutenção da umidade do solo. Isso ocorre através da alteração na relação entre o solo e a água, provocando uma diminuição da evaporação e evapotranspiração das culturas, sobretudo, nos estádios em que o dossel das plantas não cobre o solo.

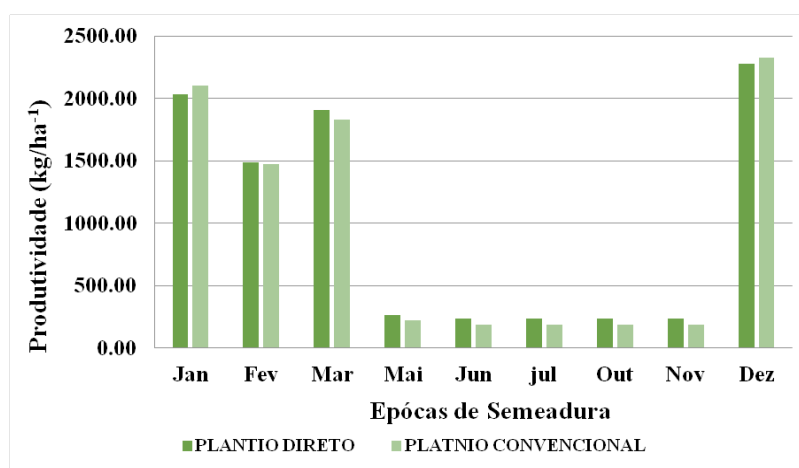


Figura 2. Produtividade do feijoeiro (cultivar Carioca G4017), em diferentes épocas de semeadura e sistema de plantio, em condições de sequeiro, em 14 anos de simulações, para Jaboticabal, SP.

Como esperado, a maior demanda de irrigação acontece nos meses onde a quantidade de chuvas é menor (Figura 3). Em regiões como a de Jaboticabal, que apresenta condições de temperatura e radiação solar suficientes para a produção agrícola, nos períodos de déficit hídrico, é provável que a adoção da irrigação seja viável, pois, nesse período existe uma maior demanda de feijão pelo mercado consumidor. No entanto, é necessário o levantamento do custo de produção do feijoeiro irrigado, para se averiguar a viabilidade econômica da atividade durante a safra “outono/inverno”.

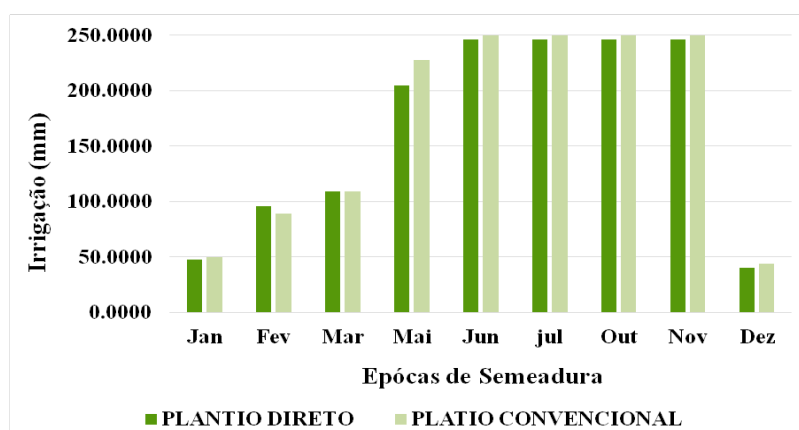


Figura 3. Demanda hídrica do feijoeiro (cultivar Carioca G4017), em diferentes épocas de semeadura e sistema de plantio, em 14 anos de simulações, para Jaboticabal, SP.

4. Conclusões

Sob sequeiro, são maiores os riscos do estabelecimento do feijoeiro fora da janela de semeadura entre dezembro e março.

Cultivos irrigados promovem maiores índices de produtividade, sobretudo nos períodos onde a déficit hídrico.

O sistema plantio direto influencia a produtividade do feijoeiro, em detrimento da menor evapotranspiração da cultura nesse sistema.

O modelo CROPGRO-Dry bean mostrou ser uma ferramenta viável, capaz de prever o rendimento do feijoeiro cultivado em diferentes épocas.

Referências

- ARF, O.; RODRIGUES, R. A. F.; SÁ, M. E. de; BUZETTI, S.; NASCIMENTO, V. do. Manejo do solo, água e nitrogênio no cultivo de feijão. *Pesquisa agropecuária brasileira*, v.39, n.2, p.131-138, 2004.
- BIZARI, D. R.; MATSURA, E. E.; ROQUE, M. W.; SOUZA, A. L. de. Consumo de água e produção de grãos do feijoeiro irrigado em sistemas plantio direto e convencional. *Ciência Rural*, v. 39, n. 7, p. 2073-2079, 2009.
- CONAB – Companhia Nacional de Abastecimento. Acompanhamento da safra brasileira de grãos. Brasília: Conab, 2013, v.1, n.1.
- FERREIRA, E. P. de B.; STONE, L. F.; PARTELLI, F. L.; DIDONET, A. D. Produtividade do feijoeiro comum influenciada por plantas de cobertura e sistemas de manejo do solo. *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental*, v.15, n.7, p.695–701, 2011.
- HOOGENBOOM, G., J.W. JONES, P.W. WILKENS, C.H. PORTER, K.J. BOOTE, L.A. HUNT, U. SINGH, J.L. LIZASO, J.W. WHITE, O. URYASEV, F.S. ROYCE, R. OGOSHI, A.J. GIJSMAN, G.Y. TSUJI, AND J. KOO. Decision support system for agrotechnology transfer: version 4.5. Honolulu: University of Hawaii, 2012. [CD-ROM].
- OLIVEIRA, E. C. de; COSTA, J. M. N. da; PAULA JÚNIOR, T. J. de; FERREIRA, W. P. M.; JUSTINO, F. B.; NEVES, L. de O. The performance of the CROPGRO model for bean (*Phaseolus vulgaris* L.) yield simulation. *Acta Scientiarum. Agronomy*, v. 34, n. 3, p. 239-246, 2012.
- SANTOS, T. E. M.; MONTENEGRO, A. A. A.; PEDROSA, E. M. R. Características hidráulicas e perdas de solo e água sob cultivo do feijoeiro no semi-árido. *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental*, v.13, n.3, p.217–225, 2009.
- SILVA, J. C. da; HELDWEIN, A. B.; RADONS, S. Z.; MALDANER, I. C.; TRENTIN, G.; GRIMM, E. L. Necessidade de irrigação para o feijoeiro na região central do Rio Grande do Sul. *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental*, v.15, n.10, p.1030–1036, 2011a.
- SILVA, T. R. B. da; LEMOS, L. B.; CRUSCIOL, C. A. C. Produtividade e características tecnológicas de cultivares de feijão em resposta à calagem superficial em plantio direto. *Bragantia*, v. 70, n. 1, p.196-205, 2011b.



SIMULAÇÃO DA PRODUÇÃO DE SEDIMENTOS NA BACIA DO RIO DO QUILOMBO

J.M. Vilella¹, P.P. Arroio-Junior¹, C.A. Galharte², S. Crestana³, F.F. Mauad¹

- (1) Escola de Engenharia de São Carlos, EESC/USP, Avenida Trabalhador São Carlense, 400, 13560-970, São Carlos, SP, jomarvile@hotmail.com, pauloarroio@sc.usp.br, mauadffm@sc.usp.br
(2) Embrapa Pecuária Sudeste, Rodovia Washington Luiz, km 234, 13560-970, São Carlos, SP, carol.galharte@gmail.com
(3) Embrapa Instrumentação, Rua XV de Novembro, 1452, 13560-970, São Carlos, SP, silvio.crestama@embrapa.br

Resumo: O crescimento demográfico tem modificado o território rural e urbano. Essas mudanças refletem sobre os aspectos ambientais, principalmente a degradação dos recursos hídricos. A utilização de modelos hidrológicos, como o SWAT, tem contribuído para o planejamento e gestão dos recursos hídricos, de forma a identificar os problemas e subsidiar os sistemas de tomada de decisão. Este trabalho visa avaliar a produção de sedimentos na bacia hidrográfica do rio Quilombo, localizada nos municípios de São Carlos e Descalvado-SP, utilizando o modelo SWAT. A simulação apontou valores de 0 até 19 t/ha/ano, onde as maiores taxas de produção de sedimentos foram observadas nas sub-bacias situadas ao sul, em terrenos de maior altitude. Verificou-se que as maiores produções anuais de sedimentos ocorreram em anos de maior precipitação. Os resultados mostram que, de acordo com a simulação, poucas áreas são responsáveis pelos maiores valores de sedimentos produzidos. Essas áreas devem ser monitoradas para verificar sua maior vulnerabilidade.

Palavras-chave: sedimento, modelagem, erosão, SWAT.

SEDIMENT YIELD SIMULATION FOR QUILOMBO RIVER WATERSHED

Abstract: Demographic growth has changed the rural and urban territory. These changes reflect on environmental issues, mainly in the degradation of water resources. The use of hydrological models, such as SWAT, has contributed to the planning and management of water resources to identify problems. This study aims to evaluate the sediment production in the Basin of Quilombo River, located in the cities of São Carlos and Descalvado-SP, using the SWAT model. The simulation shows values from 0 to 19 t/ha/y, the highest rates of sediment yield being observed in the sub basins located to the south, in the higher elevation terrain. The rainiest year had the highest rates of sediment production. The results show that, according to the simulations, few areas are responsible for the largest values of sediment produced. These areas should be monitored to verify their higher vulnerability.

Keywords: sediment, modeling, erosion, SWAT

1. Introdução

O aumento da demanda por espaços urbanos e a necessidade da expansão das fronteiras agropastoris, oriundas do crescimento demográfico, têm modificado significativamente o espaço e contribuído de forma massiva para a degradação ambiental, sobretudo aos recursos hídricos. Tucci (2002) atribui a falta de planejamento territorial e o uso intensivo do solo como fatores determinantes para ocorrência de problemas como erosão, carreamento de sedimentos e redução da qualidade e quantidade dos recursos hídricos.

A legislação brasileira, na forma da Política Nacional de Recursos Hídricos, propõe como uma de suas diretrizes a gestão articulada dos recursos hídricos com o uso do solo. Desse modo, para que se tenha uma articulação sistemática entre os mesmos, é de fundamental importância a execução de estudos voltados ao planejamento do uso do solo, de modo a avaliar suas potencialidades e fragilidades ambientais. Nesse contexto, a utilização de modelos hidrológicos tem se mostrado como uma forma eficiente de se gerar informações pertinentes para a tomada de decisão.

Segundo Cristofolletti (2000), os modelos são ferramentas que auxiliam no planejamento, permitindo extrapolar informações de curto prazo para outras escalas temporais por meio de cenários. Além disso, possuem a capacidade de prever resultados de diferentes alternativas de manejo e evidenciar estratégias otimizantes (Farrell *et al.*, 1992).

Na gestão dos recursos hídricos, modelos constituem ferramentas de grande interesse, permitindo avaliar processos que ocorrem em toda a extensão das bacias hidrográficas e que, do ponto de vista econômico e operacional, seriam inviáveis de serem monitorados, como as perdas de solo por erosão hídrica. Dentre os modelos que

vêm sendo utilizados para este fim, o SWAT (Soil and Water Assessment Tool) destaca-se mundialmente, pois permite analisar os impactos das alterações no uso do solo sobre o escoamento superficial, subterrâneo, produção de sedimentos e qualidade de água (Srinivasan e Arnold, 1994). Para efetuar as simulações, o SWAT requer como dados de entrada informações sobre clima, as propriedades físicas do solo, topografia e sobre o uso e manejo do solo na bacia (Minotti, 2006).

O presente trabalho tem como objetivo aplicar o modelo SWAT para avaliar a produção de sedimentos na Bacia do Rio Quilombo, localizada nos municípios de São Carlos e Descalvado - SP. Espera-se que os resultados obtidos nesta avaliação forneçam subsídios para a tomada de decisão por parte dos gestores de recursos hídricos, bem como possam gerar informações visando auxiliar no planejamento ambiental e gestão da bacia.

2. Materiais e Métodos

2.1. Área de estudo

Para a realização das operações de modelagem, foi selecionada a bacia do Rio do Quilombo, afluente do médio curso do Rio Mogi-Guaçu (UGRHI 9), conforme apresentado na Figura 1. Com aproximadamente 430 km², tal bacia abrange parte dos municípios de São Carlos e Descalvado, e tem uso voltado predominantemente para agropecuária, com elevada presença de áreas de cultivo de cana-de-açúcar e pastagens.

2.2. Preparação dos dados de entrada e aplicação do modelo SWAT

Para as operações de modelagem utilizou-se o SWAT versão 2009.93.7b, permitindo integração com o *software* ArcGIS 9.3. Por ser um modelo físico que opera na escala de bacia hidrográfica, o SWAT requer uma grande quantidade de dados e parâmetros espaciais e não espaciais, de maneira que seja possível representar toda a heterogeneidade existente nos sistemas modelados. Desse modo, são requeridos pelo modelo dados de entrada geoespaciais, numéricos e de texto, referentes à topografia, aos tipos de solo, ao uso da terra, ao clima, dentre outros.

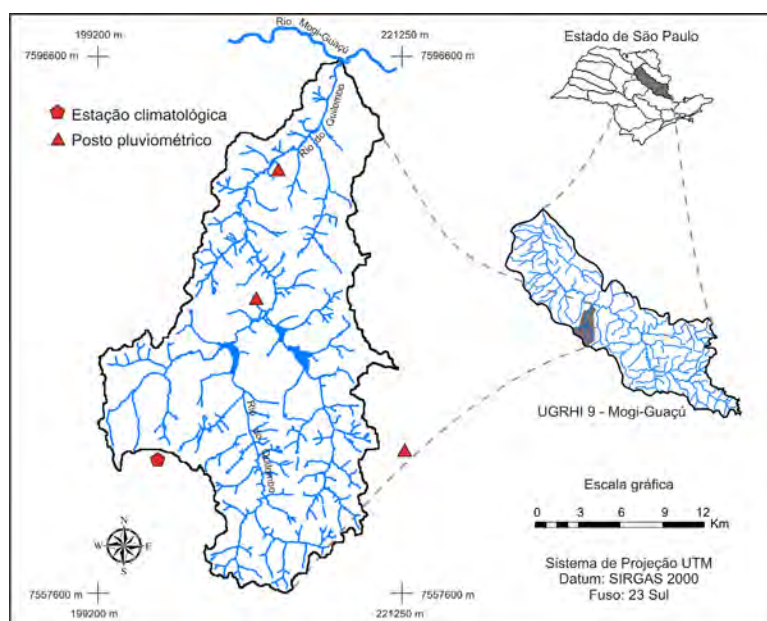


Figura 1. Localização da Bacia do Rio do Quilombo e suas estações de monitoramento.

A etapa inicial de simulação consiste na delimitação da bacia de drenagem e na sua divisão em sub-bacias, tratadas como unidades independentes no processo de modelagem. Para tal, o simulador requer como dado de entrada o Modelo Digital de Elevação (DEM) da bacia. Foi utilizado como base de referência o mapeamento planialtimétrico realizado pelo IBGE, cuja escala é de 1:50.000. Após a digitalização das cartas, estas foram georreferenciadas e vetorizadas, de modo a gerar por interpolação um DEM com pixel de 10 metros.

Em relação aos dados referentes aos solos, o simulador exige tanto dados espaciais, representando a distribuição dos tipos de solo na bacia, quanto dados tabulares relativos às suas propriedades físico-hídricas. Para a caracterização espacial foi utilizada a carta de solos da Quadricula de São Carlos, folha SF 23-Y-A-I, referente ao levantamento pedológico semi-detalhado do Estado de São Paulo, publicado pela EMBRAPA, na escala de 1:100.000. Os dados tabulares número de camadas, profundidade máxima, porosidade, densidade do solo, teor de carbono orgânico, granulometria, dentre outros, foram extraídos do memorial descritivo referente ao mapa de solos utilizado (Oliveira e Prado, 1984).

De modo semelhante às informações referentes aos solos, os dados referentes aos tipos de uso do solo requeridos pelo modelo constituem dados espaciais (mapa de uso da terra) e tabulares. Para obtenção do mapa de uso da terra, recorreu-se ao processo de classificação de imagens multiespectrais, no qual utilizou-se uma cena obtida a partir do satélite Land-Sat 8, cuja resolução espacial é de 30 metros. A imagem utilizada foi disponibilizada pelo *United States Geological Survey*, sendo adquirida na data de 18 de julho de 2013, órbita 220/ ponto 75. O mapa foi gerado no *software* ArcGIS 9.3, mediante a interpretação visual da imagem composta das bandas 6/5/4 “falsa cor”. Em relação aos dados tabulares de uso da terra, optou-se por utilizar os parâmetros definidos como default no bando de dados do SWAT, visto que tais atributos são de caracterização complexa e de grande dificuldade de obtenção na literatura nacional.

Os dados climáticos utilizados foram obtidos a partir de quatro estações localizadas no interior da área de estudo, cuja localização pode ser observada na Figura 1. As séries climáticas requeridas pelo simulador incluem dados diários de precipitação, temperatura, radiação solar, umidade relativa e de velocidade do vento. Foram utilizadas séries temporais compreendendo o período entre 01/01/1988 e 31/12/2013, representando um total de 26 anos contínuos.

Destes 26 anos simulados, dois foram utilizados para aquecimento do modelo, em procedimento conhecido como *warm up*, visto que, no início da simulação, ocorrem grandes incertezas devido ao desconhecimento das condições iniciais, principalmente em parâmetros como a umidade do solo. Portanto, o período de simulação foi de 24 anos contínuos.

Por se tratar de uma bacia não instrumentada, onde postos hidrossedimentométricos são inexistentes, este trabalho não envolveu as etapas de calibração e validação dos resultados obtidos.

3. Resultados e Discussão

Na Figura 2 são apresentados os resultados da média anual da produção de sedimentos por sub-bacia durante o período de 1990 a 2013, os quais foram especializados de modo a permitir uma melhor avaliação de sua distribuição espacial.

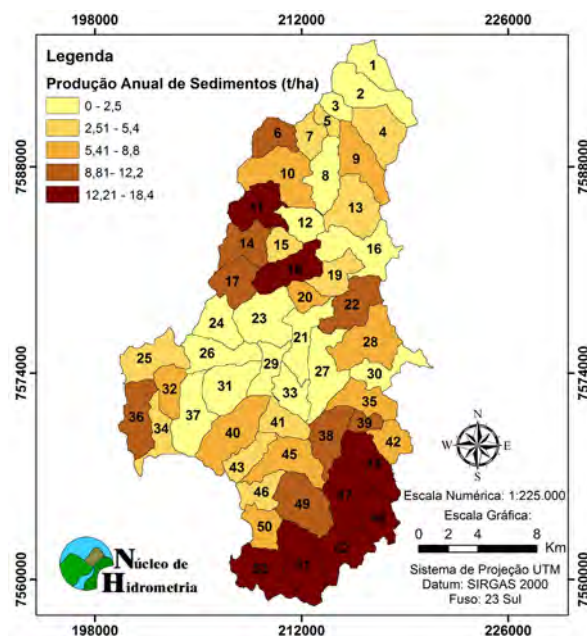


Figura 2. Mapa da produção de sedimentos média anual nas sub-bacias no período de 1990 a 2013.

Verifica-se que a produção de sedimentos apresentou desde valores próximos a zero em algumas áreas até valores próximos a 19 t/ha. De modo geral, a distribuição da produção de sedimentos mostrou-se bastante dispersa na bacia, sendo que poucas áreas são responsáveis pelas maiores taxas de produção.

As sub-bacias responsáveis pelos maiores valores encontram-se predominantemente na parte mais ao sul da bacia, em terrenos de maior altitude. Nestas áreas observam-se apenas alguns fragmentos de vegetação densa protegendo os solos de maior declividade, estando o restante do território ocupado por pastagens. Tais características acabam por gerar uma maior perda de solo em eventos de chuva intensos, e, consequentemente, maior produção de sedimentos nestas sub-bacias.

Outras sub-bacias que apresentaram produção de sedimentos significativa são aquelas próximas a calha do Rio do Quilombo nas proximidades de seu médio curso. Neste trecho o curso d'água encontra-se encaixado em um vale cujas vertentes apresentam altas declividades, sendo bastante suscetíveis as perdas de solo por erosão.

Na Figura 3 são apresentados os valores médios anuais de produção de sedimentos para toda a Bacia do Rio do Quilombo durante o período simulado. São também exibidos os valores de precipitação anual total sob a bacia, observados nas estações utilizadas na simulação.

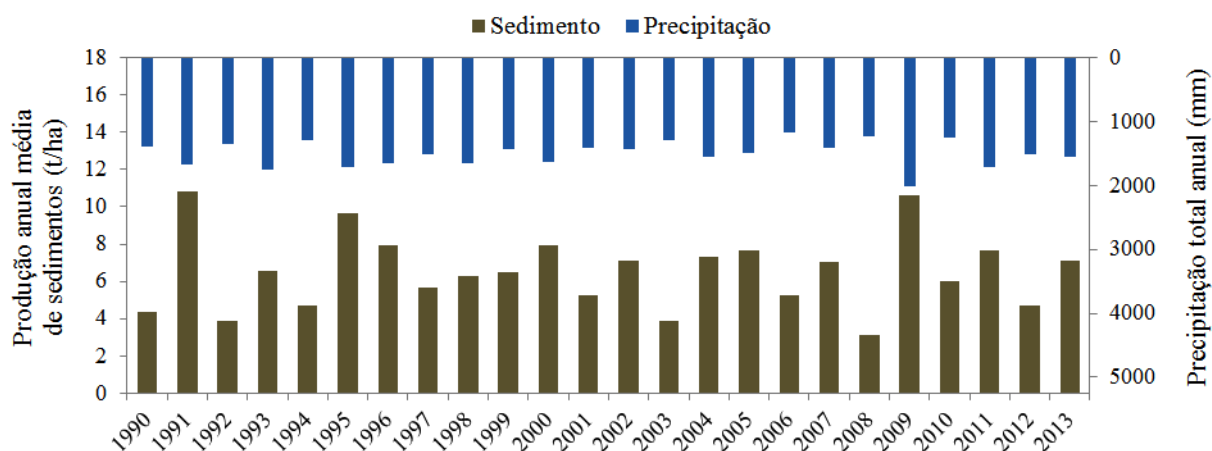


Figura 3. Produção de sedimentos média anual para a Bacia do Rio do Quilombo

Verificou-se uma alta correspondência entre os anos mais chuvosos (1991, 1995 e 2009) com os maiores valores de produção de sedimentos (10,8, 9,6 e 10,6 t/ha, respectivamente). De modo análogo, nos anos com menor precipitação (2006 e 2008), foram observadas as menores taxas de produção (5,2 e 3,2 t/ha, respectivamente), evidenciando a alta influência das taxas de precipitação nos resultados do modelo.

4. Conclusões

O SWAT mostrou-se como uma boa ferramenta para avaliação dos locais mais propensos aos processos de erosão do solo nas bacias hidrográficas. Verificou-se que poucas áreas foram responsáveis pela maior produção de sedimentos simulada, a exemplo das sub-bacias localizadas na parte alta da bacia, onde foram obtidos médios anuais próximos de 19 t/ha, sugerindo a maior criticidade destas áreas.

Através dos resultados obtidos foi possível identificar na bacia áreas com diferentes comportamentos hidrossedimentológicos, permitindo-se indicar os locais que mais contribuem com a produção de sedimentos. A obtenção deste cenário é de importância no planejamento conservacionista da bacia, visto que permite conciliar a capacidade de uso do solo conforme as fragilidades detectadas, indicando locais que requerem uma maior atenção e monitoramento.

Referências

- OLIVEIRA, J. B.; PRADO, H. Levantamento pedológico semi-detalhado do Estado de São Paulo: Quadricula de São Carlos. Memorial descritivo. Campinas: IAC, 1984, 110 p.
- CHRISTOFOLETTI, A. Modelagem de Sistemas Ambientais, Ed. Edgard Blücher, 2010. 236p.
- MINOTTI, R. T. Abordagens Qualitativa e Quantitativa de Micro-bacias Hidrográficas e Áreas Alagáveis de um Compartimento do Médio Mogi-Superior-SP. 2006. 247 p. Tese (Doutorado em Ciências da Engenharia Ambiental) - Universidade de São Paulo, São Carlos.
- SRINIVASAN, R.; ARNOLD, J. G (1994). Integration of a basin-scale water quality model with GIS. Water Research, v. 30, p. 453-462.
- TUCCI, C. E. M. Hidrologia: Ciência e Aplicação. Porto Alegre. Ed. UFRGS, 2002.248p.



PROCEDIMENTOS PARA AVALIAÇÃO DA ESTRUTURA DE SEMENTES DE SOJA E MILHO POR MICROTOMOGRAFIA COMPUTADORIZADA DE RAIOS X

F.G. Gomes-Junior¹, C.M.P. Vaz², S.M. Cicero¹, L.A.C. Jorge²

- (1) Departamento de Produção Vegetal, ESALQ/USP, Avenida Pádua Dias, 11, 13418-900, Piracicaba, SP, francisco1@usp.br, smcicer@usp.br
(2) Embrapa Instrumentação Agropecuária, Rua XV de Novembro, 1452, 13560-970, São Carlos, SP, carlos.vaz@embrapa.br, lucio.jorge@embrapa.br

Resumo: A microtomografia computadorizada de raios X (micro-TC) é uma técnica não destrutiva que possibilita a obtenção de imagens 3D de pequenos objetos e com alta resolução. O objetivo dessa pesquisa foi otimizar os parâmetros de micro-TC para aquisição e reconstrução de imagens de sementes de soja e de milho, possibilitando a visualização adequada da morfologia interna. As sementes foram escaneadas utilizando o microtomógrafo de bancada SkyScan 1172 cujo tamanho do pixel detector é de 0,8 μm . Imagens com melhor resolução e contraste foram obtidas usando passo de rotação de 0,2°, rotação total de 180° e média de cinco quadros (*frames*) para cada passo de rotação. Além de proporcionar redução de aproximadamente uma hora no tempo de aquisição em relação à utilização do filtro de alumínio, as imagens geradas sem filtro promoveram a visualização mais nítida das estruturas internas das sementes, como a identificação do cilindro central e dos pontos de acúmulo de lipídio na semente de soja e a diferenciação estrutural do endosperma, cotilédone e eixo embrionário na semente de milho. Assim, conclui-se que para a visualização adequada da morfologia interna de sementes de soja e de milho, utilizando o microtomógrafo SkyScan 1172, não se deve utilizar filtro metálico durante a aquisição das projeções e na reconstrução das imagens devem ser aplicados procedimentos para a correção de artefatos de anel, endurecimento de feixe (*beam hardening*) e filtro para redução do ruído na imagem.

Palavras-chave: *Glycine max*, *Zea mays*, análise de imagens, tomografia de raios X, qualidade de sementes.

PROCEDURES FOR STRUCTURE EVALUATION OF SOYBEAN AND CORN SEEDS BY X-RAY MICRO-COMPUTED TOMOGRAPHY

Abstract: X-ray micro-computed tomography (micro-CT) is a non-invasive imaging technique that can produce detailed 3D images of small objects in very high resolution. The objective of this research was optimize the acquisition and reconstruction micro-CT parameters of soybean and corn images for appropriate visualization of the seed internal morphology. Seeds were scanned using the SkyScan 1172 benchtop micro-CT scanner with a detector pixel size of 0.8 μm . Optimal images were obtained using rotation steep of 0.2°, total rotation of 180° and five averaging frames for each section during acquisition. In addition to providing a reduction in about one hour in the acquisition time, when compared to the use of aluminum filter, the images obtained without filter promoted a sharper visualization of the seed internal structures, as the central cylinder and lipid accumulation spots in soybean seed and structural differences among the endosperm, cotyledon and embryo axis in corn seed. For the appropriate examination of internal morphological parameters of soybean and corn seeds using the SkyScan 1172 micro-CT metal filter should not be used for image acquisition and reconstruction should be include ring and beam hardening artifact correction and smooth filtering as well.

Keywords: *Glycine max*, *Zea mays*, image analysis, X-ray tomography, seed quality.

1. Introdução

A microtomografia de raios X (micro-TC) é uma técnica que permite a obtenção de imagens com alta resolução de seções transversais de um objeto e de forma não destrutiva, nas quais são mapeados parâmetros físicos como a densidade e a porosidade de cada região interna. Essas seções são apresentadas na forma de imagens bidimensionais que podem ser compostas e obter objetos virtuais em escala tridimensional (LASSO et al., 2008). A utilização da micro-TC nas ciências agrárias iniciou-se na década de 90 com o uso de equipamentos customizados (MACEDO, 1997; MACEDO et al., 2002), mas a partir de 2000 teve grande impulso devido ao aparecimento de equipamentos comerciais com custo acessível (VAZ et al., 2011; BELINI et al., 2011).

A aplicação da micro-TC para avaliação da morfologia interna de sementes ainda é bastante restrita, sendo encontrados na literatura poucos trabalhos utilizando essa técnica. O primeiro passo para a avaliação de novos materiais utilizando os microtomógrafos de raios X consiste na definição dos parâmetros de aquisição e reconstrução.

ção que promovam a obtenção de imagens nítidas e com o mínimo possível de artefatos. No caso das sementes de soja e milho, esses parâmetros ainda não foram estabelecidos e, portanto, para que essa técnica possa ser explorada em estudos visando à identificação de problemas associados à morfologia interna dessas sementes, a prioridade é definir as condições mais apropriadas para a obtenção de imagens de alta qualidade.

O objetivo dessa pesquisa foi otimizar os parâmetros de aquisição e reconstrução de imagens de sementes de soja e milho utilizando o microtomógrafo de raios X SkyScan 1172, para visualização adequada da morfologia interna de sementes.

2. Materiais e Métodos

Sementes de soja (cultivar CD 224) e de milho (híbrido 2B604PW) foram submetidas à análise no microtomógrafo de raios X SkyScan 1172 do Laboratório de Técnicas Nucleares da Embrapa Instrumentação Agropecuária, em São Carlos, SP.

Para a aquisição das imagens dos cortes tomográficos foi utilizado um suporte específico de latão e o adequado posicionamento das sementes foi definido fixando a semente de soja no suporte e mantendo a região oposta ao hilo voltada para baixo e a de milho mantendo-se a região do embrião voltada para cima. Foi utilizada fita dupla-face 3M VHB para posicionar a semente no suporte e recobrimento com parafilme para sua fixação (Figura 1).

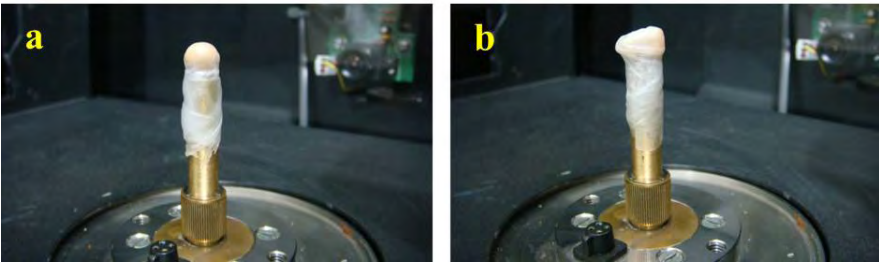


Figura 1. Sementes de soja (A) e milho (B) posicionadas no interior do microtomógrafo, fixadas no suporte de latão com auxílio de fita dupla-face e recobertas com parafilme.

Na definição dos parâmetros de aquisição das seções transversais de sementes de soja e de milho foram analisadas as resoluções de câmera de 2000 x 1048 pixels (modo 2K) e 4000 x 2300 pixels (modo 4K), com e sem a utilização de filtro de alumínio. Também, foram avaliados diferentes passos de rotação angular em rotação total de 180° ou 360° e número de quadros (*frames*) para obtenção da média em cada passo de rotação.

Na reconstrução das imagens foi utilizado o software NRecon e foram avaliadas diferentes variações no porcentual de correção do artefato de *beam hardening* (0%, 20%, 40%, 60%, 80% e 100%), além dos parâmetros de correção de artefato de anel e filtro para redução do ruído, com valores variando de 0 a 20 e de 0 a 10, respectivamente. Em função do tamanho médio das sementes de soja e de milho e para a visualização total das sementes foi estabelecida uma resolução espacial típica de aproximadamente 6,5 µm.

3. Resultados e Discussão

Os tempos para aquisição das seções tomográficas da semente de soja sem o uso do filtro de Al foram de aproximadamente 71 min. no modo 2K (Tabela 1) e 140 min. no modo 4K (dados não apresentados). Com isso optou-se pelo modo 2K devido ao menor tempo de aquisição das imagens e a visualização adequada das estruturas internas das sementes de soja e de milho. Outros parâmetros de aquisição estabelecidos foram rotação total de 180°, passo angular de 0,2° e cinco quadros (*frames*) para obtenção da média em cada passo de rotação.

Tabela 1. Parâmetros definidos para aquisição e reconstrução dos cortes tomográficos das imagens de sementes de soja e milho utilizando o microtomógrafo de raios X SkyScan 1172.

Parâmetro	Soja		Milho
	sem filtro	filtro Al	sem filtro
<i>Aquisição (modo 2K)</i>			
Tamanho do pixel (µm)	6,3	6,5	6,6
Rotação total	180°	180°	180°
Passo de rotação	0,2°	0,2°	0,2°
Número de quadros (<i>frames</i>)	5	5	5
Tempo de aquisição (min.)	71	144	75
<i>Reconstrução (software NRecon)</i>			
Correção de <i>beam hardening</i> (%)	70	20	60
Correção de artefato de anel (<i>ring</i>)	20	20	20
Filtragem do ruído (<i>smoothing</i>)	2	2	2

As imagens adquiridas sem o uso do filtro de Al apresentaram o artefato de imagem conhecido como *beam hardening* (endurecimento de feixe), que pode ser evidenciado nos histogramas de porcentagem de voxels em função de tons de cinza (Figuras 2a e 2c). Esse efeito é associado à presença de fótons de baixa energia gerados no tubo de raios X, também observado por Vaz et al. (2011) em amostras de solo quando não foi utilizado filtro metálico durante a aquisição das imagens. Entretanto, quando foi utilizado filtro de Al esses artefatos foram reduzidos drasticamente devido ao corte da quase totalidade dos fótons de baixa energia (Figura 2b).

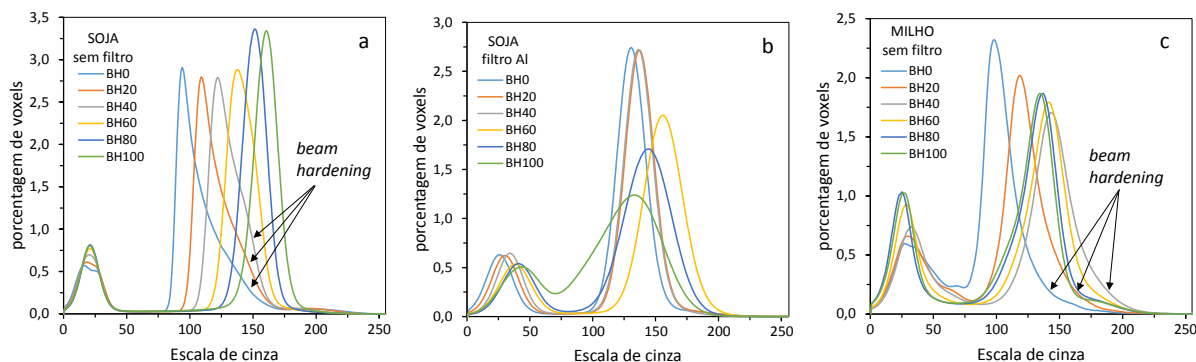


Figura 2. Histogramas de porcentagem de voxels nas diferentes configurações de *beam hardening* (BH) durante a reconstrução das seções tomográficas de sementes de soja na ausência (a) e presença (b) de filtro de Al e de milho na ausência de filtro de Al (c).

Com a correção de *beam hardening* de 70% e 60% nas imagens da semente de soja e de milho adquiridas sem utilização de filtro de Al obteve-se a condição ótima para reconstrução das imagens. Além de reduzir em aproximadamente 1 h o tempo de aquisição (Tabela 1), essas configurações proporcionaram uma visualização mais nítida das estruturas internas da semente de soja (eixo do embrião e pontos de acúmulo de óleo) em comparação com as imagens adquiridas com utilização de filtro de alumínio (Figura 3). Na semente de milho foi possível identificar com detalhes a ocorrência de injúrias mecânicas internas e as estruturas anatômicas, como os grânulos de amido do cotilédono e o eixo do embrião (Figuras 3g e 3h).

Para a reconstrução das seções tomográficas das sementes de soja e milho as condições ideais foram obtidas utilizando-se o máximo de correção de artefato de anel (20) e filtros para redução de ruídos de 2, dentro de uma escala variando de 0 a 10 (Tabela 1). O tempo médio para reconstrução das seções tomográficas para visualização em 3D foi de aproximadamente 1 h para cada semente, utilizando três computadores (*host + cluster*).

Os resultados obtidos nessa pesquisa representam um avanço significativo do conhecimento sobre análise de imagens em Tecnologia de Sementes, evidenciando o potencial de utilização da micro-TC para a avaliação da morfologia interna de sementes de soja e de milho em escala tridimensional e com alto grau de definição. Ainda, os parâmetros de aquisição e reconstrução poderão auxiliar na adequação da análise para sementes de outras espécies e em diferentes finalidades, como a avaliação da ocorrência de injúrias mecânicas, de injúrias causadas por insetos, de anormalidades embrionárias ou de outras alterações morfológicas provocadas por agentes bióticos e abióticos.

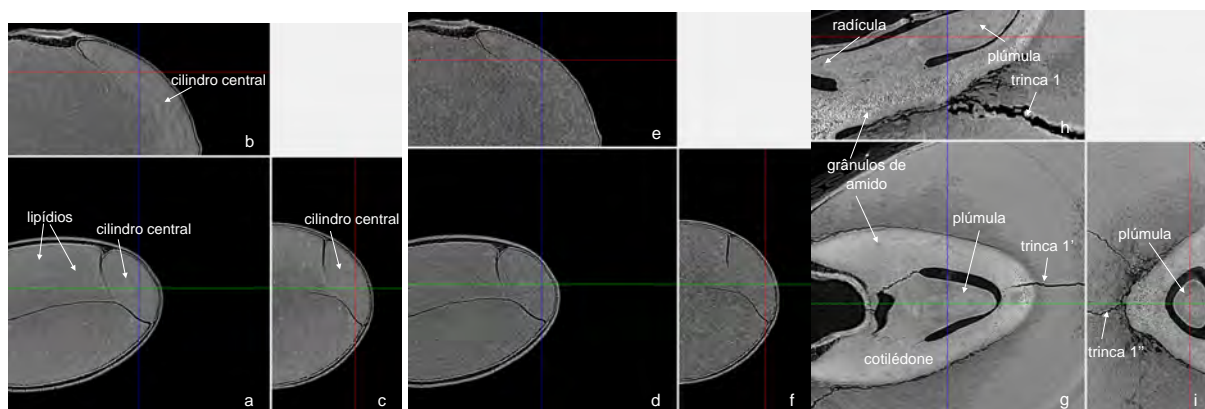


Figura 3. Seções tomográficas de uma semente de soja nas direções axial (a, d), coronal (b, e) e sagital (c, f), adquiridas com e sem filtro de Al e reconstruídos com correção de BH = 70% (sem filtro) e 20% (com filtro Al), correção de artefato de anel = 20 e filtragem de ruído = 2. Semente de milho: imagem detalhada das seções do eixo embrionário nas direções axial (g), coronal (h) e sagital (i), adquiridas sem filtro de Al, com correção de BH = 60%, artefato de anel = 20 e filtragem de ruído = 2.

4. Conclusões

Para a visualização adequada da morfologia interna de sementes de soja e de milho utilizando o microtomógrafo SkyScan 1172 não deve ser utilizado filtro metálico durante a aquisição das seções e na reconstrução das imagens devem ser aplicados correção de artefato de anel = 20, filtros para redução de ruídos (*smoothing*) = 2 e correção de *beam hardening* de 70% e 60% para as sementes de soja e milho, respectivamente.

Agradecimentos

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) pelo financiamento da pesquisa (proc. 2012/24678-7) e ao CNPq (proc. 304951/2013-7). Aos analistas Luiz F. Matteo e Paulo R.O. Lasso pelo auxílio nas análises microtomográficas das sementes.

Referências

- BELINI, U. L.; TOMAZELLO FILHO, M.; CASTRO, V. R.; MUNIZ, G. I. B.; LASSO, P. R. O.; VAZ, C. M. P. Microtomografia de raios X (microCT) aplicada na caracterização anatômica da madeira de folhosa e de conífera. *Floresta e Ambiente*, v. 18, n. 1, p. 1-7, 2011.
- LASSO, P. R. O.; VAZ, C. M. P.; NAIME, J. M. Recomendações para utilização do microtomógrafo de raios X Sky Scan 1172 em ciências agrárias e biológicas. São Carlos, SP: Embrapa Instrumentação Agropecuária, 2008. 22 p (Documentos, 37).
- MACEDO, A. S. Construção e uso de um tomógrafo com resolução micrométrica para aplicações em ciência do solo e meio ambiente. Tese (Doutorado) - Escola de Engenharia de São Paulo (CRHEA), Universidade de São Paulo, São Carlos, 129p. 1997.
- MACEDO, A.; VAZ, C.M.P.; PEREIRA, J. C. D.; NAIME, J. M.; CRUVINEL, P. E.; CRESTANA, S. Wood density determination by X- and gamma-ray tomography. *Holzforschung*, v. 56, n. 5, p. 535-540, 2002.
- VAZ, C. M. P.; MARIA, I. C.; LASSO, P. O.; TULLER, M. Evaluation of an advanced benchtop micro-computed tomography system for quantifying porosities and pore-size distributions of two brazilian oxisols. *Journal of Soil Science Society of America*, v. 75, n. 3, p. 832-841, 2011.



AValiação de Propriedades Físicas de Solos Arenosos do Cerrado sob Área Nativa, Cultivada com Soja ou Pastagem

J. Z. Lima¹, C.M.P. Vaz¹

(1) Embrapa Instrumentação, Rua Quinze de Novembro, 1452, 13560-970, São Carlos, SP,
jacquelinezanin@gmail.com, carlos.vaz@embrapa.br

Resumo: Os solos arenosos são mais suscetíveis à perda de nutrientes e erosão, apresentando maior potencial de degradação quando manejados inadequadamente. No cenário brasileiro atual encontra-se extensas áreas de terra com texturas muito arenosas, as quais vem sofrendo pressões pela ocupação agropecuária. Este estudo visou promover uma caracterização física em solos arenosos localizados no município de Guarai, TO, região típica do cerrado brasileiro. Em termos granulométricos comprovou-se que a região é intensamente arenosa, sendo que, das 16 trincheiras estudadas todas as camadas do terreno (até 1 metro de profundidade) apresentaram teores de areia superiores a 70%. Ademais, as áreas cultivadas com soja e pastagem resultaram em maiores resistência à penetração e densidade e menor umidade quando comparadas com as regiões de cerrado, principalmente nas camadas até 40 cm de profundidade, onde encontra-se a maioria das raízes das espécies cultivadas. A avaliação física dessas áreas é de fundamental importância tanto para o zoneamento visando a seleção de áreas adequadas para a agricultura, como para a avaliação da sustentabilidade dos sistemas agrícolas e pecuários em uso nesses solos.

Palavras-chave: granulometria, solos arenosos, agricultura, cerrado.

EVALUATION OF SOIL PHYSICAL PROPERTIES OF SANDY SOILS FROM CERRADO UNDER NATURAL VEGETATION, GRAZING OR SOYBEAN

Abstract: Sandy soils are more susceptible to nutrient loss and erosion, presenting, therefore, greater potential for degradation when improperly managed. In the actual Brazilian scenario it can be found extensive lands having this type of soil texture that comes under pressure by cattle grazing and the agriculture expansion. Therefore, this study aimed to promote the soil physical characterization of sandy soils located at the Guarai municipality, in Tocantins State. In terms of soil particle size fractions it was found a very sandy textured material well distributed along the soil profile (surface up to 1 meter deep), in all 16 trenches evaluated. Furthermore, the soybean and pasture cultivated areas evaluated presented greater penetration resistance, higher bulk density and lower soil water content when compared with the cerrado natural areas, mainly for depths up to 40 cm, where most of the roots from cultivated species are located. The soil physical evaluation of these areas are extremely important for land use planning and evaluation of the impact and sustainability of the agricultural systems on these lands.

Keywords: soil granulometric fractions, sandy soils, agriculture, cerrado.

1. Introdução

A distribuição granulométrica das partículas constituintes do solo exibe elevado grau de influência em importantes propriedades, tais como porosidade, compactação, condutividade hidráulica e resistência mecânica (PEJON et al., 2013).

O Brasil apresenta, de norte a sul, extensas áreas com predominância de textura leve (textura franco-arenosa ou mais grossa). De modo geral, essas porções do terreno são consideradas menos propícias para a agricultura, haja vista sua elevada suscetibilidade à degradação e perda da capacidade produtiva quando comparadas às áreas com solos de textura mais fina. Um exemplo típico de região com predominância de solos arenosos localiza-se na região de Guarai, no Estado do Tocantins, objeto desta pesquisa.

Assim, a fim de garantir a sustentabilidade agrícola dessas regiões é de fundamental importância o conhecimento de suas características intrínsecas de natureza física, química e mineralógica, capazes de proporcionar uma avaliação global em termos de limitações e potencialidades das áreas analisadas. Dessa forma, este estudo teve como objetivo avaliar algumas propriedades físicas de solos arenosos, como a granulometria (teores de argila, silte e areia) a densidade e umidade do solo e a resistência à penetração, a partir de amostras coletadas no município de Guarai, TO. Por conseguinte, esses dados servirão de subsídio para um diagnóstico sobre os impactos associados ao uso e manejo dessas terras para agricultura e pecuária, visando a avaliação da sustentabilidade dos sistemas agropecuários utilizados na região.

2. Materiais e Métodos

A área estudada corresponde ao município de Guaraí (TO) visitado em campanha de amostragem realizada entre 20 e 25 de abril de 2013. Em campo, realizou-se o ensaio de resistência à penetração e foram coletadas amostras para posterior análise na Embrapa Instrumentação visando determinar-se a granulometria, densidade e umidade do local. As determinações se basearam, em termos de localização, em 16 trincheiras consideradas representativas das características da região, abrangendo áreas de mata nativa de cerrado, cultivo de soja e pastagem, sendo 12 delas localizadas na Fazenda Bom Jesus e as 4 restantes na Fazenda Santa Cecília.

A análise granulométrica envolveu a coleta de um total de 224 amostras indeformadas (16 trincheiras, 14 profundidades variando de 0 a 1 metro) e foi realizada utilizando o analisador granulométrico automático, desenvolvido pela Embrapa Instrumentação, que baseia-se no princípio da atenuação de um feixe de raios gama em um recipiente de acrílico contendo o solo disperso em processo de sedimentação. A Figura 1 exibe o equipamento utilizado e um resultado típico de uma das amostras de solo arenoso analisada.

As análises foram desenvolvidas seguindo o procedimento descrito por Vaz et al. (1997). Todas as amostras coletadas foram secas em estufa a 105°C por 24 h para a determinação da umidade e densidade do solo e posteriormente foram passadas em peneira de 2 mm para a remoção de cascalho e restos de raízes. Inicialmente realizou-se a medida do coeficiente de atenuação em massa de todas as amostras de solo, que é um parâmetro de entrada do analisador automático da Embrapa. Posteriormente, pesou-se 40 gramas de solo seco e adicionou-se 10 mL de hidróxido de sódio (NaOH) e água destilada para a dispersão das partículas em um agitador do tipo Wagner por 16 horas. Finalmente transferiram-se as amostras para cubetas retangulares de acrílico ou policarbonato e efetuaram-se as medidas no agitador granulométrico, obtendo-se resultados típicos como os apresentados na Figura 1. As frações granulométricas de areia, silte e argila foram obtidas da curva acumulada nos diâmetros de 2 µm (argila), 2-50 µm (silte) e 50-2000 µm (areia).

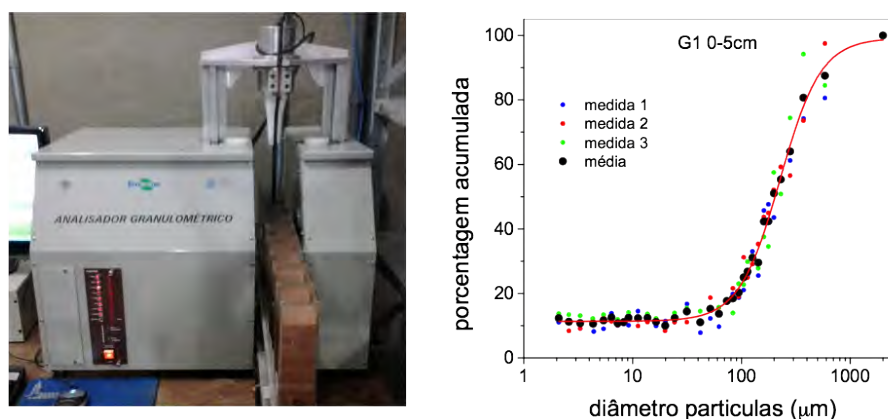


Figura 1. Analisador granulométrico da Embrapa (à esquerda) e um resultado típico da granulometria dos solos (porcentagem acumulada versus o diâmetro das partículas) (à direita).

A resistência à penetração (RP) foi obtida em campo com um penetrômetro de impacto (Kamaq, modelo IAA/Stolf). Para cada uma das 16 trincheiras foram realizadas 5 medições e, em seguida, calculou-se a média dos valores encontrados. Foram feitas medidas, espaçadas em 5 cm, da superfície até a profundidade de 60 cm, conforme procedimento descrito por Stolf (1991). A densidade (D_s) e a umidade (θ) são propriedades do solo possíveis de serem determinadas na mesma amostra indeformada. Suas medidas foram realizadas pela pesagem do solo úmido e seco em estufa coletados em anéis de aço (5 cm de diâmetro, 5 cm de altura). Foram obtidos dados correspondentes a cada uma das amostras coletadas nas 16 trincheiras, sendo que, similarmente à resistência à penetração, foram coletadas amostras desde a superfície até 60 cm de profundidade, espaçadas em 5 cm. Este ensaio seguiu os procedimentos descritos por EMBRAPA (1997).

3. Resultados e Discussão

Com base na análise dos dados da granulometria comprovou-se a predominância de solos arenosos na região. De modo geral, observou-se uma tendência de aumento dos teores de argila, com consequente diminuição dos teores de areia com a profundidade, uma vez que a fração silte apresentou-se praticamente constante com a profundidade.

A Figura 2 representa as relações entre as frações de argila para os diversos usos do solo, para profundidades até 60 cm. Nota-se que, para o cultivo da soja, nos três casos analisados, os teores de argila foram inferiores aos encontrados nas respectivas áreas de cerrado. Ademais, até a camada de 30 a 40 cm de profundidade as variações da fração argila foram crescentes e mais abruptas, sendo que, a partir, desse ponto, tenderam a um menor grau de alteração. Já para o caso da pastagem (braquiária), até 40 cm de profundidade, mesmo com algumas oscilações, o solo com pastagem apresentou teores de argila um pouco superiores aos encontrados para o solo sob cerrado.

A textura dos solos, referente ao tamanho das partículas, afeta diretamente a capacidade de infiltração e de absorção da água. Nesta perspectiva, solos que apresentam textura arenosa geralmente são porosos, possibilitando uma rápida infiltração da água das chuvas. No entanto, como apresentam reduzidos teores de partículas mais finas,

que são mais ativas e proporcionam maior agregação e adsorção de nutrientes, possuem maior potencial de perda de nutrientes, corretivos e agroquímicos em geral (BITAR, 1995) para as camadas mais profundas do solo. Assim, para uma seleção mais adequada das áreas a serem cultivadas ou deixadas como reserva legal é importante se determinar a textura do solo ao nível da propriedade rural, sendo recomendável a utilização das áreas mais argilosas para a aplicação agrícola ou pecuária, reservando as áreas mais frágeis e susceptíveis à degradação, como em geral são as mais arenosas, como áreas de reserva legal. Entretanto, no caso da Fazenda Bom Jesus ocorreu o contrário.

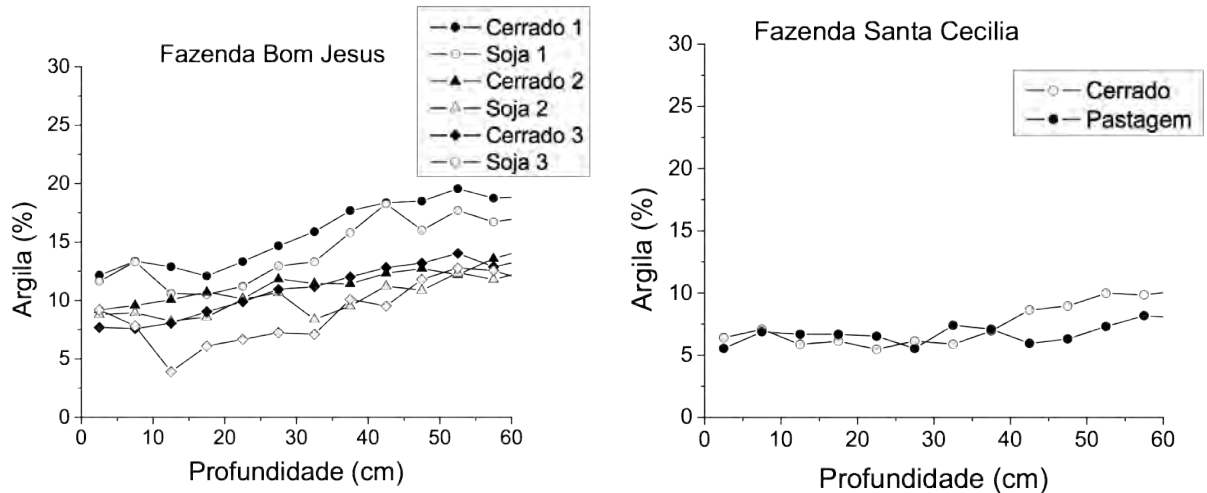


Figura 2. Teores de argila em função da profundidade para as áreas de cerrado, soja e pastagem nas Fazendas Bom Jesus e Santa Cecília.

O ensaio de resistência à penetração indica valores de RP significativamente superiores nas áreas de soja e pastagem, comparado às áreas de cerrado (Figura 3). Observou-se um aumento da RP com a profundidade para as áreas cultivadas, devido a um adensamento do solo pelo uso de maquinários nas operações agrícolas, com um máximo entre 25 e 30 cm de profundidade. Esse aumento de RP se deve, provavelmente, ao aumento da densidade e diminuição da umidade do solo, como será visto a seguir, mas não indica problemas restritivos para as plantas, pois a RP está em um nível abaixo do limiar de 3 MPa considerado crítico para o desenvolvimento das raízes das culturas.

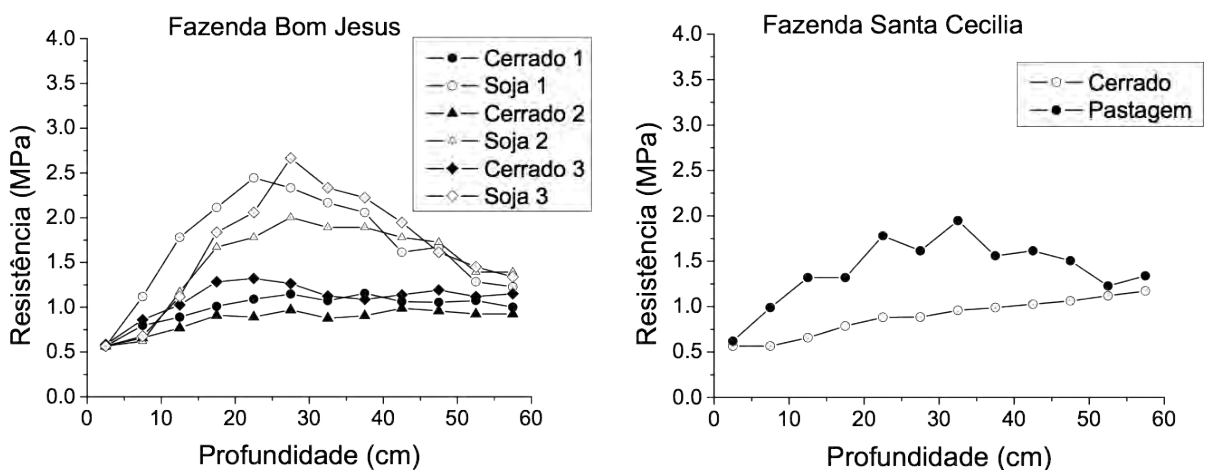


Figura 3. Resistência do solo à penetração em áreas de cerrado e cultivadas com soja e pastagem na Fazenda Bom Jesus e Fazenda Santa Cecília.

Os resultados da densidade (D_s) e umidade (θ) das diversas áreas amostradas em função da profundidade são apresentadas nas Figuras 4 e 5. Verifica-se uma tendência consistente de aumento da densidade e diminuição da umidade das áreas cultivadas quando comparado com áreas de cerrado. Entretanto, mostrou-se que do ponto de vista mecânico (RP e D_s) esses valores não ultrapassam os limites críticos, mas no caso da umidade há aparentemente uma perda na capacidade de armazenamento de água nas áreas cultivadas, quando comparado com as áreas de cerrado.

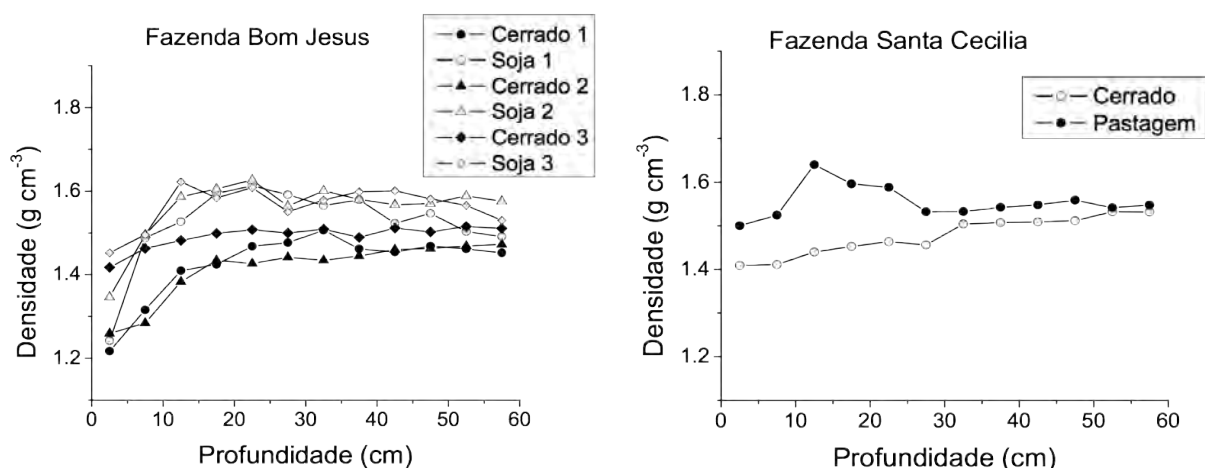


Figura 4. Densidade do solo em áreas de cerrado e cultivadas com soja e pastagem na Fazenda Bom Jesus e Fazenda Santa Cecília.

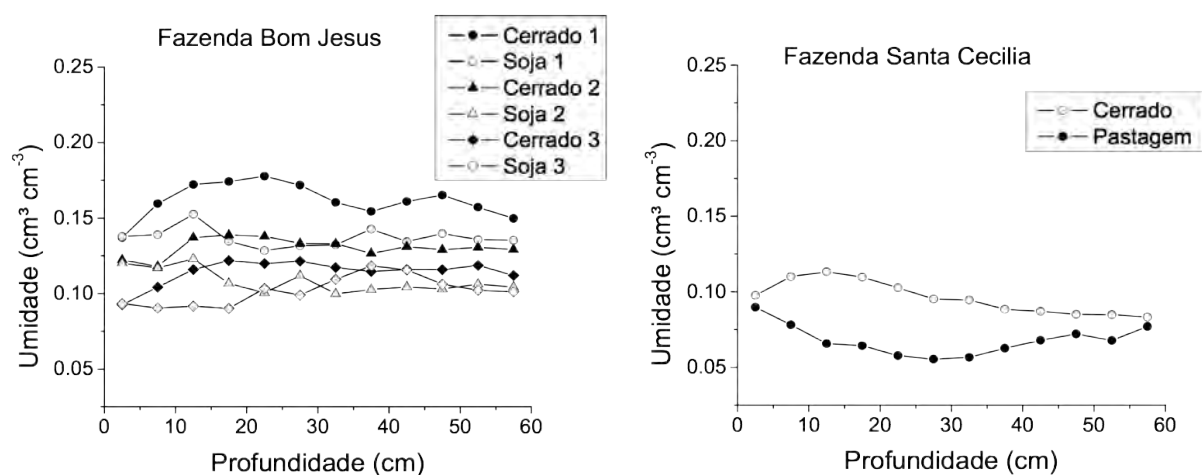


Figura 5. Umidade do solo em áreas de cerrado e cultivadas com soja e pastagem na Fazenda Bom Jesus e Fazenda Santa Cecília.

4. Conclusões

Os resultados mostraram aumentos significativos na resistência à penetração e densidade e diminuição na umidade do solo nas áreas cultivadas quando comparadas com as de cerrado nativo. Entretanto, os valores de RP não ultrapassam os valores críticos. Do ponto de vista da umidade há uma aparente perda da capacidade de armazenamento de água nas áreas cultivadas, o que pode ser melhorado com técnicas mais adequadas de cultivo, visando um aumento da matéria orgânica e cobertura vegetal desses solos.

Agradecimentos

Aos proprietários das Fazendas Bom Jesus (Sr. Claudinei) e Santa Cecília (Sr. Alexandre), de Guaraí, TO, por permitirem as amostragens e medidas em suas propriedades. À Embrapa (proj. 02.12.01.0.19) e CNPq (proc. 304951/2013-7) pelo apoio financeiro.

Referências

- BITAR, O. Y. Curso de Geologia Aplicada ao Meio Ambiente. ABGE. 247p. 1995.
- EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA. Centro Nacional de Pesquisa de Solos. Manual de métodos de análise de solo. 2 ed. Rio de Janeiro, Embrapa/CNPq, 1997. 212p.
- PEJON, O. J.; ZUQUETTE, L. V.; AUGUSTO FILHO, O.; Geologia e Solos. In: CALIJURI, M. C.; CUNHA, D. G. F.; Engenharia Ambiental: Conceitos, Tecnologia e Gestão. Rio de Janeiro. Elsevier. 2013.
- STOLF, R. 1991. Teoria e teste experimental de fórmulas de transformação dos dados de penetrômetro de impacto em resistência do solo. R. bras. Ci. Solo 15:229-235.
- VAZ, C. M. P.; NAIME, J. M.; SILVA, A. M.; MELLO, S. Análise granulométrica por raios gama. São Carlos: EMBRAPA-CNPq, 1997. 13p.



USO DO MODELO CLUE-S PARA ANÁLISE DE CENÁRIO DE OCUPAÇÃO DA TERRA E DO SWAT PARA ESTIMATIVAS DO ESCORRIMENTO SUPERFICIAL E DA PRODUÇÃO DE SEDIMENTOS, EM BACIA HIDROLÓGICA

C.A. Galharte¹, E.R. de la Torre², C.M.P. Vaz³, S. Crestana³

(1) Embrapa Pecuária Sudeste, Rodovia Washington Luiz, Km 234 s/n, 13560-970, São Carlos, SP, carol.galharte@gmail.com

(2) Instituto Matogrossense do Algodão, IMAmt, Rodovia BR 070, Km 265, 78850-000, Primavera do Leste, MT, eliotorre@imamt.com.br

(3) Embrapa Instrumentação, Rua XV de Novembro, 1452, 13560-970, São Carlos, SP, carlos.vaz@embrapa.br, silvio.crestana@embrapa.br

Resumo: As condições ambientais contrastantes do bioma Cerrado junto à baixa fertilidade natural dos solos fazem da produção de algodão mato-grossense uma das atividades agrícolas mais intensivas e desafiantes na procura da sustentabilidade. O trabalho estimou o escoamento superficial e a produção de sedimentos em áreas de produção algodoeira em função da mudança de uso e cobertura do solo. A área escolhida foi a microbacia hidrográfica Mourão (MBH-M), inserida na Bacia Rio das Mortes, localizada no município de Campo Verde – MT, que se encontra consolidado com a cultura do algodão. Para atingir tal objetivo, foi utilizado o modelo de simulação espacial Conversion of Land Use and its Effects at small region extent (CLUE-S) e o modelo Soil and Water Assessment Tool (SWAT). A aplicação satisfatória do CLUE-S permitiu o desenvolvimento de cenário de expansão da cultura do algodão em paisagem com diferentes características. No caso da MBH-M, o modelo SWAT estimou maior escoamento superficial e produção de sedimentos nos cultivos do milho e soja.

Palavras-chave: escoamento superficial, produção de sedimentos, CLUE-S, SWAT, algodão.

RUNOFF AND SEDIMENT YIELD ESTIMATION IN AREAS OF PRODUCTION COTTON DUE TO CHANGES IN LAND USE AND LAND COVER

Abstract: The contrasting environmental conditions of the Cerrado biome near the low fertility of the soils make the production of Mato Grosso Cotton one of the most challenging and intensive agricultural activities in the search for sustainability. The study estimated the runoff and sediment production in areas of cotton production due to the change of use and land cover. The area chosen was a watershed Mourao (MBH-M), inserted in Rio das Mortes Basin, located in Campo Verde - MT, which is consolidated with the cotton crop. To achieve this goal, the model of spatial simulation Conversion of Land Use and Its Effects at small region extent (CLUE-S) and the Soil and Water Assessment Tool (SWAT) model was used. The successful application of CLUE-S allowed the scenario development expansion of cotton growing in landscape with different characteristics. In the case of MBH-M SWAT model estimated higher runoff and sediment yield in crops of corn and soybean.

Keywords: runoff, sediment yield, CLUE-S, SWAT, cotton.

1. Introdução

Os processos de mudança de uso e cobertura do solo despertam preocupação no planejamento da ocupação do espaço devido à sua complexidade e à vulnerabilidade dos sistemas econômicos, sociais e ambientais.

As mudanças de uso e cobertura do solo surgem, geralmente, em respostas aos padrões e demandas da economia global, regional e local causando grandes alterações nos ecossistemas e mudanças na sociedade. Assim, é uma tarefa complexa analisar as possíveis alterações na paisagem e seus impactos, sendo importante o desenvolvimento de pesquisas que avaliem a magnitude dessas alterações no uso e cobertura do solo.

O presente trabalho estimou o escoamento superficial e a produção de sedimentos em cenário de microbacia hidrográfica que possui a cultura do algodão, localizada em área cujo Instituto Matogrossense do Algodão (IMAmt) possui interesse estratégico de visar à sustentabilidade para o Estado do Mato Grosso, em função da mudança de uso e cobertura do solo. Para tal, associou metodologia de modelagem e simulação com a instrumentação e avaliação experimental em campo.

A escolha da área de estudo justifica-se pelos seus respectivos usos e coberturas, sendo a MBH-M com o uso e cobertura predominantemente agrícola, assim como a Fazenda Mourão, parceira do IMAmt, está inserida na área de estudo. O melhor planejamento das mudanças de uso e cobertura do solo e a compreensão dos possíveis

impactos podem proporcionar um menor impacto ambiental e uma produção mais sustentável. Nesse contexto, a geração de cenários por meio de simulações torna-se importante fonte de informação para auxiliar na gestão ambiental e no planejamento do uso do solo.

2. Materiais e Métodos

2.1. *Microbacia hidrográfica Mourão (MBH-M)*

A MBH-M inserida na bacia Rio das Mortes está localizada na região sudeste do Estado do Mato Grosso, entre as coordenadas geográficas 15°29'17" Sul e 54°53'52" Oeste, nos municípios de Campo Verde e Dom Aquino e ocupa uma área de 1668 hectares, composta por algodão, soja, milho, pastagem, vegetação natural e infraestrutura. De acordo SEPLAN (2001) os solos predominantes na área de estudo são: Latossolo Vermelho Escuro (LVE), Solos Litólicos Distróficos (SLD) e Areias Quartzosas.

2.2. Conversion of Land Use and its Effects at small region extent (CLUE-S)

O CLUE-S realiza avaliações de mudanças nos complexos padrões espaciais de uso da terra em virtude das interações entre a dinâmica espacial e temporal. (VERBURG et al., 2002). O modelo CLUE-S possui quatro categorias: características da área de estudo; Políticas e restrições de uso do espaço; Parâmetros específicos de conversão e Demanda de uso da terra; que compõem o seu fluxo de informações, que juntas criam uma série de condições e possibilidades para as quais o modelo calcula a melhor solução por meio de um procedimento iterativo.

Para realizar a simulação do modelo CLUE-S foi necessário montar um banco de dados que considerou fatores biofísicos e socioeconômicos relevantes para área de estudo (VERBURG et al., 2002). As variáveis adotadas no presente foram: Mapa de uso e ocupação de 2007 da MBH-M, densidade populacional rural, renda per capita, distância a estradas, distância a rios, hipsometria, classes de solo, temperatura máxima, temperatura mínima e precipitação. Ressalta-se que os dados foram gerados na interface ArcView versão 9.3 na escala de 1:250.000.

2.3. Soil and Water Assessment Tool (SWAT)

O SWAT foi desenvolvido pelo Serviço de Pesquisa Agrícola (ARS) no Texas, Estados Unidos da América com o intuito de prever o impacto das práticas de manejo do solo sobre a produção de sedimentos, escoamento, carga de poluentes e qualidade da água em bacias hidrográficas que possuem diferentes tipos, usos e manejos de solos, durante longos períodos. De acordo com Arnold et al. (1998) e Minoti (2006), o modelo SWAT requer informações específicas sobre a vegetação, o clima, a topografia, as propriedades e as práticas de manejo do solo da bacia hidrográfica estudada. Os processos físicos associados ao movimento da água, movimento dos sedimentos, crescimento das culturas, ciclagem de nutrientes, dentre outros, são diretamente modelados pelo SWAT usando os dados de entrada.

Para possibilitar o cálculo dos fenômenos hidrológicos é necessário fornecer ao SWAT os seguintes dados: modelo digital de elevação; mapa de uso e cobertura do solo; mapa de pedologia; mapa da hidrografia; parâmetros de solo e; dados meteorológicos diários (precipitação, temperatura máxima e mínima, radiação solar, umidade relativa e velocidade do vento).

2.4. Sistemática de amostragem para fins de medidas de parâmetros físicos

Para o trabalho optou-se por selecionar dois pontos de amostragem no Latossolo Vermelho-Escuro, dois pontos no Solo Litólicos distrófico e um ponto no solo Areias Quartzosas. Em cada um dos pontos, foram abertas trincheiras com extensão de 1 metro de largura X 1 metro de profundidade para retirar amostras de solo do Horizonte A em 20 centímetros e amostras do Horizonte B em 80 centímetros de profundidade. Nos dois horizontes do solo foram retiradas amostras indeformadas em anéis volumétricos de 2,5 cm, amostras indeformadas em anéis volumétricos de 5 cm e amostras deformadas.

2.5. Análise granulométrica do solo

As partículas do solo são classificadas conforme seus diâmetros. Sendo assim, a análise granulométrica das partículas de solo propicia o entendimento do efeito da textura nas propriedades físicas do solo. Além disso, é um indicador de qualidade do solo sob diversos aspectos, como drenagem, erosão, adsorção de nutrientes e pesticidas (VAZ et al., 1996). Para a análise granulométrica do presente trabalho foi utilizado o Analisador Granulométrico Automático de raios gama (Vaz et al. 1992 e Naime et al. 2001), baseado na atenuação de um feixe de raios gama pelas partículas dispersas em sedimentação, que tem como principal característica o fornecimento da distribuição detalhada do tamanho de partículas (DTP) que constitui o solo.

3. Resultados e Discussão

Na simulação no modelo CLUE-S, ao realizar a regressão logística com os usos e cobertura do solo da MBH-M, verificou-se que os fatores explanatórios do CLUE-S que influenciaram na probabilidade de alocação do uso e cobertura da MBH-M foram: renda, distância a estradas, hipsometria, densidade populacional, temperatura máxima, precipitação e o tipo de solo Latossolo vermelho-escuro. Sendo assim, as áreas com maior probabilidade para alocação dos usos e cobertura apresentavam menores distâncias às estradas, menor densidade populacional, média de temperatura máxima de 28 °C, precipitação de até 1600 milímetros, áreas com o relevo mais plano e com o tipo de solo Latossolo vermelho-escuro.

Ao analisar o Cenário 2020 da MBH-M gerado pelo CLUE-S e comparar com o mapa da MBH-M de 2007 (Figura 1), nota-se que no Cenário 2020 ocorreu a expansão da soja em detrimento da cultura do milho e do algodão. O milho manteve-se somente em dois talhões, a soja se concentrou na parte central da MBH-M, no qual fica próximo da estrada e o algodão manteve-se nas áreas periféricas e nos tipos de solo que não foram preferências na regressão logística. É possível verificar que o algodão se expandiu em área ocupada pela cultura do milho.

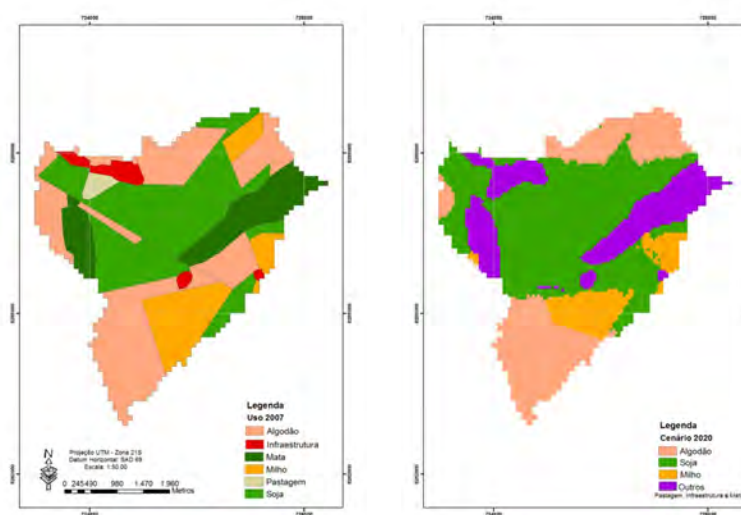


Figura 1. Mapa de uso e ocupação da MBH-M: mapa de uso e ocupação de 2007 e Cenário 2020.

Para realizar simulações no modelo SWAT, foram usados os mapas de uso da MBH-M do ano de 2007 e o Cenário de 2020 como dados de entrada para o modelo SWAT a fim de fornecer uma avaliação do potencial impacto das mudanças de uso do solo nos diferentes cenários.

Na Tabela 1 são apresentadas as médias tanto de escoamento superficial quanto de produção de sedimentos dos principais usos do solo na MBH-M do ano 2007 e o Cenário 2020, estimadas pelo modelo SWAT.

Tabela 1. Médias do escoamento superficial e da produção de sedimentos dos principais usos do solo na MBH-M.

Mapas	Escoamento superficial (mm)		Produção de sedimentos (t/ha)	
	Ano 2007	Cenário 2020	Ano 2007	Cenário 2020
Usos				
Algodão	119, 87	118, 55	0, 210	0, 209
Soja	123, 36	131, 79	0, 213	0, 212
Milho	123, 23	122, 85	0, 282	0, 205
Floresta	0, 39	0, 41	0	0

Os valores tanto de escoamento superficial quanto de produção de sedimentos da MBH-M são próximos, porém são distintos. Tal fato apresenta a importância de que a mudança de uso e cobertura de uma área age diretamente, de forma positiva ou não, na sustentabilidade. Assim, é possível afirmar que segundo as simulações realizadas com o SWAT e comparação do uso do solo dos cenários, a cultura da soja e milho propiciaram maior escoamento superficial e produção de sedimentos quando comparados à cultura do algodão. Tal resultado é representativo, pois essas três culturas são cultivadas em significativa área do estado do Mato Grosso.

Com base nos valores percebe-se a influência que a cobertura vegetal exerce como fator de combate à erosão. Porém, não é só o tipo de cobertura que irá combater a erosão, mas também a realização de práticas conservacionistas adequadas, como por exemplo: culturas em faixas, curvas de níveis entre outros. Algumas culturas tornam o solo mais suscetível à erosão que outros. Solos com culturas anuais, como: milho, algodão e soja, estão mais expostos à erosão que solos cultivados com plantas perenes ou semi-perenes (BERTONI & LOMBARDI NETO, 2005).

De acordo com Panachuki et al. (2011), a perda de solo em culturas anuais é mais intensa que em culturas perenes devido ao processo de preparo da terra ocorrer com mais frequência. A perda do horizonte superficial do solo gera grande impacto, pois em geral é a camada mais fértil e rica em matéria orgânica. Assim, a cobertura vegetal tem importante papel no controle da erosão e na redução das perdas de matéria orgânica e nutrientes por meio de sedimento (Martins Filho et al., 2009).

4. Conclusões

O CLUE-S possibilitou simular cenários em função da mudança do uso do solo na microbacia hidrográfica do ribeirão das Guabirobas a partir de fatores socioeconômicos e biofísicos. Por meio do modelo SWAT foi possível estimar que a cultura da soja e do milho, tanto nos anos de 2007 quanto no Cenário 2020 da MBH-M gerados pelo CLUE-S, propiciam maior escoamento superficial e produção de sedimentos quando comparados à cultura do algodão, ilustrando claramente a dependência do uso e cobertura do solo com a perda de solo.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao Instituto Matogrossense do Algodão, IMAmt, pelo financiamento e à Embrapa Instrumentação pelo apoio que possibilitaram a realização deste trabalho.

Referências

- ARNOLD, J. G.; SRINIVASAN, R.; MUTTIAH, R. S.; WILLIAMS, J.R. Large area hydrologic modeling and assessment. Part I: model development. *JAWRA*, v. 34, n. 1, p. 73-89. 1998.
- BERTONI, J.; LOMBARDI NETO, F. Conservação do Solo. Piracicaba: Livroceres. 392 p. 2005.
- MARTINS FILHO, M. V.; LICCIOTI, T. T.; PEREIRA, G. T.; MARQUES JÚNIOR, J.; SANCHEZ, R. B. Perdas de solo e nutrientes por erosão num Argissolo com resíduos vegetais de cana-de-açúcar. *Engenharia Agrícola*, v.29, p.8-18, 2009.
- MINOTI, R. T. Abordagens Qualitativa e Quantitativa de Micro-bacias Hidrográficas e Áreas Alagáveis de um Compartimento do Médio Mogi-Superior-SP. 2006. 231 p. Tese (Doutorado) – Escola de Engenharia de São Carlos - Universidade de São Paulo, 2006.
- NAIME, J. M.; VAZ, C. M. P.; MACEDO, A. Automated soil particle size analyzer based on gamma-ray attenuation. *Computers and Electronics in Agriculture*, Amsterdam, v. 31, n. 3, p. 295-304, 2001.
- PANACHUKI, E.; BERTOL, I.; ALVES SOBRINHO, T.; OLIVEIRA, P. T. S.; RODRIGUES, D. B. B. Perdas de solo e de água e infiltração de água em latossolo vermelho sob sistemas de manejo. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, v. 35, p. 1777-1786, 2011.
- SEPLAN - MT, Zoneamento sócio-econômico-ecológico do estado do Mato Grosso, Cuiabá, Secretaria de Estado de Planejamento e Coordenação Geral, 2001.
- VAZ, C. M. P.; OLIVEIRA, J. C. M.; REICHARDT, K.; CRESTANA, S.; CRUVINEL, P. E.; BACCHI, O. O. S. Soil mechanical analysis through gamma ray attenuation. *Soil Technology*, Amsterdam, v. 5, p. 319-325, 1992.
- VAZ, C. M. P.; NAIME, J. M.; SILVA, A. M. Analisador granulométrico de solos. Comunicado Técnico, nº 5. São Carlos: Embrapa Instrumentação Agropecuária, 1996.
- VERBURG, P. H.; SOEPBOER, W.; LIMPIADA, R.; ESPALDON, M. V. O.; SHARIFA, M.; VELDKAMP, A. Land use change modelling at the regional scale: the CLUE-S model. *Environmental Management*, v. 30. n. 3, p. 391-405, 2002.



SIMULAÇÃO DO ESCORRIMENTO SUPERFICIAL E PRODUÇÃO DE SEDIMENTOS NA MICROBACIA HIDROGRÁFICA DO RIBEIRÃO DAS GUABIROBAS - SP

C.A. Galharte¹, J.M. Villela², S. Crestana³

- (1) Embrapa Pecuária Sudeste, Rodovia Washington Luiz, km 234 s/n, 13560-970, São Carlos, SP, carol.galharte@gmail.com
(2) Universidade de São Paulo, USP, Avenida Trabalhador São-Carlense, 400, 13566-590, São Carlos, SP, jomarville@hotmail.com
(3) Embrapa Instrumentação, Rua XV de Novembro, 1452, 13560-970, São Carlos, SP, silvio.crestana@embrapa.br

Resumo: Diante da crescente produção mundial de biocombustível, o Brasil possui diversas vantagens frente aos demais países que o potencializam para se tornar líder mundial na produção de combustíveis a partir de fontes renováveis. Nesse trabalho estimou-se o escoamento superficial e a produção de sedimentos em cenários de produção de bioenergia da microbacia hidrográfica do ribeirão das Guabirobas (MBH-G), localizada no município de São Carlos, SP. Para isto, foram aplicados os modelos de simulação CLUE-S (Conversion of Land Use and its Effects at Small Region Extent) e a posteriori o SWAT (Soil and Water Assessment Tool). Por meio das diferentes demandas por áreas inseridas no CLUE-S foi possível gerar cenários da MBH-G para o ano de 2025 e, com o auxílio do SWAT, estimar o escoamento superficial e a produção de sedimentos nos diferentes usos do solo. A cultura da cana-de-açúcar e do eucalipto foram, pelas simulações, as mais suscetíveis ao escoamento superficial e produção de sedimentos.

Palavras-chave: escoamento superficial, produção de sedimentos, CLUE-S, SWAT, cana-de-açúcar.

SIMULATION OF RUNOFF AND SEDIMENT YIELD IN WATERSHED GUABIROBAS - SP

Abstract: Concerning the growing global biofuel production, Brazil has many advantages compared to other countries that allow it to become a world leader in the production of fuels from renewable sources. In this study we estimated the runoff and sediment production in bioenergy production scenarios of the watershed Guabirobas (MBH-G), located in São Carlos, Brazil. Simulation models CLUE-S (Conversion of Land Use and Its Effects at Small Extent Region) and SWAT (Soil and Water Assessment Tool) were applied. Imposing different demands on areas, CLUE-S was able to generate MBH-G scenarios for the year 2025 and, with the assistance of SWAT, estimate runoff and sediment yield for different land uses. Sugar cane and eucalyptus were simulated to be most prone to runoff and sediment production.

Keywords: runoff, sediment yield, CLUE-S, SWAT, sugarcane.

1. Introdução

Analisar as possíveis alterações na paisagem e seus impactos constitui uma tarefa complexa, sendo importante o desenvolvimento de pesquisas que mensurem com melhor precisão a magnitude das alterações no uso e cobertura do solo. O uso da modelagem espacial representa uma importante ferramenta para avaliar cenários de mudanças de curto e longo prazo. Além disso, é possível utilizar modelos de simulação com o intuito de verificar os possíveis impactos nos recursos hídricos desses cenários, sendo útil na tomada de decisões em diversos níveis de estudo.

Nesse trabalho estimou-se o escoamento superficial e a produção de sedimentos em cenários da microbacia hidrográfica do ribeirão das Guabirobas MBH-G consolidada com cultura de cana-de-açúcar.

O arcabouço de simulação CLUE-S foi desenvolvido por Veldkamp & Fresco (1996), e Verburg et al., (1999) com o objetivo de simular mudanças de uso da terra usando as relações quantificadas empiricamente entre os diferentes usos da terra e seus fatores determinantes em combinação com modelagem dinâmica da concorrência entre os tipos de uso da terra.

O CLUE-S é espacialmente explícito e requer um banco de dados que contenha fatores considerados importantes para a área de estudo. Assim, o banco de dados deve ser único, pois cada área de estudo possui características diferentes, assim como fatores determinantes na dinâmica do uso e cobertura do solo (SOLER, 2010).

É possível gerar menor impacto ambiental e uma produção mais sustentável quando se realiza o planejamento das mudanças de uso e cobertura do solo. Sendo assim, o planejamento do uso do solo é uma importante fonte de informação para auxiliar na gestão ambiental.

2. Materiais e Métodos

2.1. Microbacia Hidrográfica do Ribeirão das Guabiobas (MBH-G)

A área de estudo é MBH-G, localizada na região central do Estado de São Paulo, nos municípios de São Carlos, Luiz Antônio, Rincão, Santa Lúcia e Américo Brasiliense, ocupando uma área de 5146 ha. A escolha da MBH-G se deve ao fato de possuir, em seu uso e cobertura do solo, as principais culturas representativas do estado de São Paulo, isto é, cana-de-açúcar e laranja, além de áreas de pastagem e da silvicultura. Assim, os resultados podem gerar extrapolações para todo o Estado de São Paulo.

2.2. Conversão de Uso da Terra e seus Efeitos em regiões de Pequena extensão (CLUE-S)

O modelo CLUE-S é um software que simula dinamicamente múltiplos usos da terra por meio da competição entre as classes de uso em escala local e regional (Verburg et al., 1999).

Foi utilizado o modelo CLUE-S, com as seguintes entradas: Mapa de uso e ocupação de 2005 da MBH-G, densidade populacional rural, renda per capita, distância a estradas, distância a rios, distância a usinas, custo da distância a usinas, hipsometria, classes de solo, temperatura máxima, temperatura mínima e precipitação. Resalta-se que os fatores que influenciam na mudança de cada uso e cobertura do solo (variáveis dependentes) são denominados fatores explanatórios ou variáveis independentes; os respectivos dados foram gerados na interface ArcView versão 9.3 na escala de 1:250.000.

2.3. Ferramenta de Avaliação de Água e Solo (SWAT)

Com o intuito de estimar o escoamento superficial e a produção de sedimentos devido à mudança de uso e cobertura, foi selecionado o modelo hidrossedimentológico SWAT desenvolvido para simular o impacto das atividades agrícolas na qualidade das águas superficiais.

O SWAT simula o impacto das práticas de manejo do solo sobre a produção de sedimentos, escoamento, carga de poluentes e qualidade da água em bacias hidrográficas que possuem diferentes tipos, usos e manejos de solos, durante longos períodos. O modelo apresenta os seguintes componentes: clima, ciclo hidrológico, cobertura do solo e crescimento de plantas, erosão, nutrientes e pesticidas e práticas de manejo (Neitsch et al., 2002).

O balanço hídrico é a força que conduz todos os processos simulados pelo SWAT (Minoti et al., 2011). A simulação hidrológica da bacia hidrográfica é separada em duas grandes divisões: a fase terrestre do ciclo hidrológico e a fase aquática.

A fase terrestre controla a quantidade de água e as cargas de sedimento, nutrientes e pesticidas que atingem o canal principal de cada sub-bacia. A fase aquática está relacionada ao movimento de água, sedimentos, entre outros, pela rede de canais, em direção à saída da bacia hidrográfica.

Para a simulação, o SWAT demanda os seguintes dados: modelo Digital de Elevação (MDE) e a máscara da bacia hidrográfica para realizar o delineamento da mesma; o mapa de uso e cobertura do solo e mapa de pedologia para que o Conforme Neitsch et al. (2002), as informações de entrada para cada sub-bacia são agrupadas em Unidades de Resposta Hidrológica (HRU's) baseadas no tipo de solo, uso e cobertura do solo e em classes de declividade preservando a homogeneidade permitindo maior discretização do modelo na área simulada a fim de identificar áreas mais vulneráveis e; dados das camadas de solo e dados climáticos mensais e diários.

3. Resultados e Discussão

Por meio da regressão logística com os usos e cobertura do solo da MBH-G, foi possível verificar que os fatores explanatórios (variáveis independentes) do CLUE-S que influenciaram na probabilidade de alocação do uso e cobertura da MBH-G foram custo da distância a usinas de cana-de-açúcar, densidade populacional rural, distância a rios, hipsometria, renda per capita, temperatura máxima, temperatura mínima e precipitação; assim, as áreas com maior probabilidade para alocação dos usos e cobertura apresentavam menores distâncias às usinas, menor densidade populacional, maior distância a rios, com média de temperatura mínima de 18 °C, média de temperatura máxima de 31 °C e precipitação de 1200 mm.

Através de regressão linear foram geradas as demandas que foram inseridas no modelo CLUE-S; para isto foram elaborados mapas de uso e ocupação da MBH-G baseados em imagens de satélite LandSat-7 fornecidas pelo INPE com o objetivo de obter informações do histórico do uso e ocupação da área de estudo, desde 1988 até 2011.

Ao utilizar dados amostrais de 1988 a 2011 para gerar o Cenário 1 da MBH-G de 2025, a primeira demanda requereu 3447 ha de cana-de-açúcar, 236 ha de eucalipto, 954 ha de laranja, 473 ha de vegetação nativa e 36 ha de avicultura; quando foram utilizados dados amostrais de 2005 a 2011 que gerou o Cenário 2 da MBH-G de 2025, a segunda demandou 2089 ha de cana-de-açúcar, 65 ha de eucalipto, 2483 ha de laranja, 473 ha de vegetação

nativa e 36 ha de avicultura; a área de vegetação nativa e a área de avicultura são as mesmas, pois ambas são áreas de restrição nas quais não ocorrem mudanças.

As diferentes demandas por áreas possibilitaram a geração de dois cenários pelo modelo CLUE-S. Ao analisar o Cenário 1 (Figura 1A) e o Cenário 2 (Figura 1B) da MBH-G gerados pelo CLUE-S e compará-los com o mapa da MBH-G de 2005 (Figura 1C), nota-se que no Cenário 1 ocorreu expansão da cana-de-açúcar em detrimento da cultura da laranja, da pastagem e do eucalipto e que a pastagem desapareceu completamente; percebe-se que a cultura da cana-de-açúcar não dominou todos os usos, mas, competiu diretamente com a cultura da laranja, tanto que é perceptível a expansão da cultura da laranja em área que outrora fora cana-de-açúcar. Além disto, a laranja também se expandiu em área de eucalipto, mesmo que de forma mais modesta.

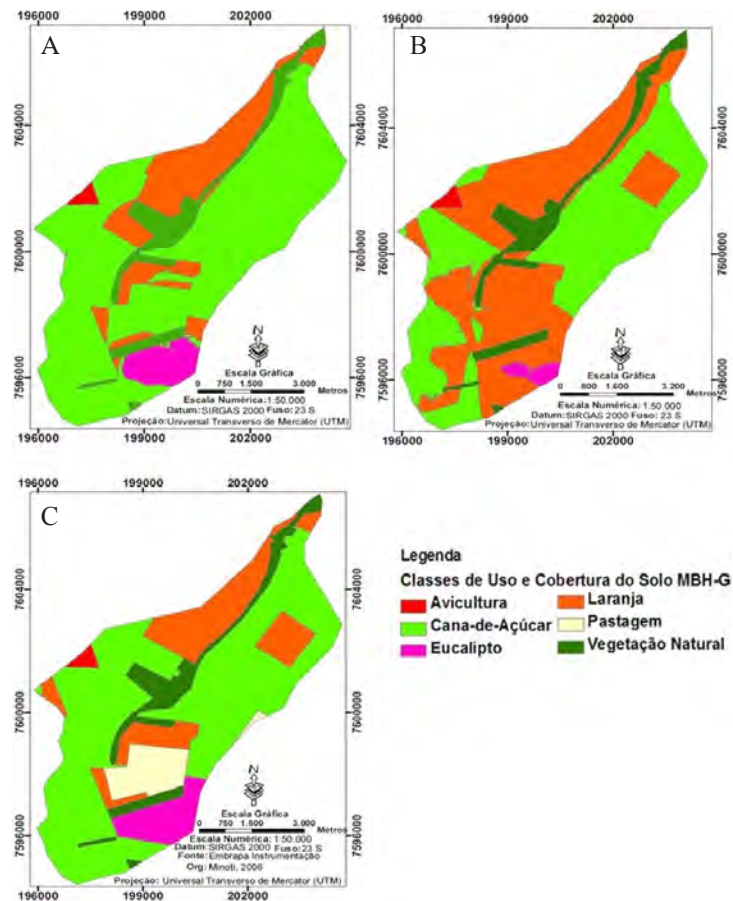


Figura 1. Mapa de uso e ocupação da microbacia hidrográfica do ribeirão das Guabiobas: Cenário 1 (A), Cenário 2 (B) e mapa de uso e ocupação de 2005

Ao comparar o Cenário 2 com o mapa da MBH-G de 2005, nota-se que a cultura da laranja se expandiu sobre a cana-de-açúcar, o eucalipto e a pastagem, que novamente desapareceu por completo; esta tendência de expansão significativa da cultura da laranja na MBH-G é devida sobremaneira ao fato de que em 2007 uma propriedade inserida na MBH-G, na qual se cultivava cana-de-açúcar, foi vendida e nesta área se iniciou o cultivo da laranja; como para a demanda deste cenário se utilizaram os dados amostrais de 2005 a 2011, gerou-se esta tendência.

Observa-se que na simulação a expansão da cana-de-açúcar sobre a área de pastagem corresponde à realidade brasileira, tanto que Rudorff et al. (2010) afirmaram que na safra 2008/2009 houve a expansão de 1,3 milhão de hectares de cana-de-açúcar, em que 56% da área expandida pela cultura ocorreram sobre área de pastagem, 40% sobre áreas agrícolas com culturas anuais e 3% sobre área com laranja e vegetação.

Os dois cenários serviram de dados de entrada para o modelo SWAT a fim de fornecer uma avaliação do potencial impacto das mudanças de uso do solo nos diferentes cenários.

A análise dos dois cenários revela que a produção de sedimento e o escoamento superficial são maior no Cenário Guabiobas 1, embora algumas sub-bacias apresentem os mesmos valores para ambos os cenários.

O valor médio do escoamento superficial do Cenário Guabiobas 1 obtido pelo modelo SWAT nas sub-bacias foi de 116 mm/ano e o valor médio da produção de sedimentos foi de 0,049 t/ha/ano. No Cenário Guabiobas 2, o valor médio do escoamento superficial e da produção de sedimentos nas sub-bacias foi de 84 mm/ano e 0,024 t/ha/ano, respectivamente.

A MBH-G possui declives menos acentuados, com uma média de 3,3% de declividade e o uso da terra é dominado por plantações, por isso não apresenta uma perda de solo tão significativa (MINOTI et al 2011).

Silva et al. (2010) obtiveram os seguintes valores de perda de solo de uma sub-bacia localizada na Fazenda experimental Canchim da Embrapa no município de São Carlos – SP para os usos do solo: mata nativa 0,39 t/ha/ano; eucalipto 2,9 t/ha/ano; pastagem 3,86 t/ha/ano; cana-de-açúcar 32,5 t/ha/ano e milho 42 t/ha/ano.

De acordo com a simulação realizada com o modelo SWAT e comparação do uso do solo dos cenários, pode-se estimar que a cultura da cana-de-açúcar e do eucalipto propiciam maior produção de sedimento e maior escoamento superficial em relação à cultura da laranja.

4. Conclusões

As demandas por área de cada um dos usos do solo da MBH-G influenciaram diretamente nos resultados. A partir das diferentes demandas foi possível gerar diferentes cenários. A simulação de cenários da MBH-G no modelo SWAT propiciou verificar que os usos do solo com eucalipto e cana-de-açúcar na área de estudo foram os mais suscetíveis ao escoamento superficial e produção de sedimentos. O modelo SWAT não foi calibrado, porém identificou quais culturas propiciam maior escoamento superficial e produção de sedimentos.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico - CNPq pelo financiamento e à Embrapa Instrumentação pelo apoio, que possibilitaram a realização deste trabalho.

Referências

- NEITSCH, S.L.; ARNOLD, J.G.; KINIRY, J.R.; SRINIVASAN, R.; WILLIAMS, J.R. Soil an Water Assessment Tool – User's Manual: Version 2000. Temple, Blackland Research Center, Texas Agricultural Experiment Station. 2002. 412 p.
- MINOTI, R. T. Abordagens Qualitativa e Quantitativa de Micro-bacias Hidrográficas e Áreas Alagáveis de um Compartimento do Médio Mogi-Superior-SP. 2006. 231 p. Tese (Doutorado) – Escola de Engenharia de São Carlos - Universidade de São Paulo, 2006.
- RUDORFF, B. F. T.; AGUIAR, D. A. de.; SILVA, W. F. da; SUGAWARA, L. M.; ADAMI, M.; MOREIRA, M. A. (2010). Studies on the Rapid Expansion of Sugarcane for Ethanol Production in São Paulo State (Brazil) Using Landsat Data. *Remote Sensing*, v.2, n. 4, p. 1057-1076, 2010.
- SILVA, F. G. B.; MINOTI, R. T.; LOMBARDI NETO, F.; PRIMAVESI, O.; CRESTANA, S. Previsão da perda de solo na Fazenda Canchim - SP (Embrapa) utilizando geoprocessamento e USLE 2D. *Engenharia Sanitária e Ambiental*, v. 15, p. 135-142, 2010.
- SOLER, L. S. Modelagem espacial de uso da terra utilizando o CLUE-S. Conceito e aplicações para estudos de dinâmica de uso da terra, Material de apoio, 2010, 49 p.
- VELDKAMP, A.; FRESCO, L.O. CLUE-CR: An integrated multi-scale model to simulate land use change scenarios in Costa Rica. *Ecological Modelling*, v. 91, p. 231-248, 1996.
- VERBURG, P. H., DE KONING, G. H. J., KOK, K., VELDKAMP, A., BOUMA, J. A spatial explicit allocation procedure for modelling the pattern of land use change based upon actual land use. *Ecological Modelling*, v.116, p. 45-61, 1999.



MODELAGEM MULTIVARIADA DE ESPECTROS LIBS PARA DETECÇÃO DE TRAÇO DE COBRE EM AMOSTRAS DE SOLO

M.A. de M. Franco¹, M. Campos¹, P.R. Villas-Boas¹, D.M.B.P. Milori¹

(1) Embrapa Instrumentação, Rua XV de Novembro, 1452, 13560-970, São Carlos, SP, mac27_91@hotmail.com, marcelobtu@gmail.com, paulino.villas-boas@embrapa.br, debora.milori@embrapa.br

Resumo: A espectroscopia de emissão com plasma induzido por laser (LIBS) é uma técnica analítica que permite identificar e, se devidamente calibrada, quantificar qualquer elemento químico. Porém, para alguns elementos como cobre em solo, sua detecção é difícil devido ao limite da técnica. Neste trabalho, avaliamos a possibilidade da técnica em estimar a concentração de cobre em amostras de solos utilizando linhas de emissão de outros elementos. Foram utilizadas 59 amostras de solos coletadas em todo o país, e as concentrações de cobre foram inferiores a 20 ppm. Nessa concentração, o equipamento LIBS utilizado para as medições não detectou as principais linhas de emissão do cobre em 319,14 e 324,75 nm. Para superar essa dificuldade, aplicamos algoritmos de suavização e correção de linha de base no espectro compreendido na região entre 292 e 380 nm, construindo um modelo de regressão com os espectros corrigidos. O coeficiente de correlação, obtido pela validação cruzada *Leave-One-Out*, foi de 0,97 com imprecisão de 20% entre o valor predito pelo modelo e o valor real medido pelo ICP. Esse resultado indica que, mesmo quando o elemento a ser analisado não pode ser diretamente detectado pela técnica LIBS, ele pode ser estimado de forma semiquantitativa pelas linhas de emissão de outros elementos, provavelmente pela razão estequiométrica.

Palavras-chave: LIBS, Indução a Laser, cobre, linha de base, traço.

MULTIVARIATE MODELING OF LIBS SPECTRA FOR DETECTION OF TRACE COPPER IN SOIL SAMPLES

Abstract: The laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) is an analytical technique that can identify and, if properly calibrated, quantify any chemical element. However, for some elements like copper, its identification is hard due to the limit of the technique. In this work, we assessed the possibility of the technique in estimating the concentration of copper in soil samples using emission lines of other elements. A total of 59 soil samples collected across the country were used, and their copper concentrations were less than 20 ppm. At this concentration, the equipment used for LIBS measurements detected no major copper emission lines (lines 319.14 and 324.75 nm). To overcome this difficulty, we applied smoothing and baseline correction methods in the spectral region comprised between 292 and 380 nm, building a regression model with the corrected spectra. The correlation coefficient, obtained by cross-validation *Leave-One-Out*, was 0.97 with error of 20% between the value predicted by the model and the value measured by ICP. This result indicates that, even when the element to be analyzed cannot be directly detected by LIBS technique, it can be estimated semiquantitatively by the emission lines of other elements, probably by the stoichiometric ratio.

Keywords: LIBS, copper, baseline correction, trace.

1. Introdução

A espectroscopia de emissão de plasma induzido por laser (LIBS) é uma técnica de análise química multi-elementar largamente empregada nos últimos anos com potencial de análise *in situ* (CREMERS, D. A. 2006). A procura por essa técnica tem aumentado significativamente devido ao desenvolvimento recente de espectrômetros de alta resolução com tamanhos reduzidos, os quais operam em banda espectral ampla, permitindo, assim, análise de quase todos os elementos químicos simultaneamente. A redução no tamanho dos instrumentos permitiu rápido crescimento do uso da LIBS na quantificação elementar de amostras em qualquer estado: sólido, líquido ou gasoso. A técnica ainda tem grande potencial para aplicação direta no campo, por não exigir preparo das amostras com reagentes e ser sustentável, pois gera pouca quantidade de resíduo (NOLL, REINHARD et al., 2006). Por estes motivos, a LIBS constitui uma técnica promissora para análise direta de solos *in situ* e tem sido largamente utilizada para análises qualitativas e, em alguns casos, quantitativas de nutrientes (HUSSAIN et al., 2007), contaminantes (PANDHIJA et al., 2013), concentração de carbono (da SILVA et al., 2008), e metais pesados em solos (CAPITELLI et al., 2002), dentre outros.

Entretanto, a técnica apresenta dificuldades quanto à correção da linha de base dos espectros, devido à alta temperatura do plasma, aos efeitos de matriz e à heterogeneidade da superfície da amostra, o que acrescenta interferência não linear aos espectros (CREMERS, D.A. 2006). Além disso, a sensibilidade do sistema LIBS utilizado neste trabalho não permite detectar traços de alguns elementos químicos. Recentemente, com a evolução dos computadores, vários métodos e algoritmos foram propostos para corrigir a linha de base e, com isso, permitir construir modelos multivariados para predição de traços de elementos químicos em solos. Neste trabalho, avaliamos a possibilidade de quantificar cobre com concentração inferior a 20 ppm em amostras de solos utilizando a técnica LIBS. Como nessas concentrações as linhas de emissão do cobre não são detectáveis no sistema LIBS empregado, testamos o princípio de quantificar esse elemento através de linhas de emissão de outros. Para chegar a esse resultado, utilizamos métodos de correção de linha de base e regressão multivariada, conforme apresentados a seguir.

2. Materiais e Métodos

2.1. Solos

As 59 amostras de solo analisadas neste trabalho são provenientes de diversas regiões produtivas do Brasil e foram fornecidas pelo IAC (Instituto Agrônomo de Campinas). A quantidade de cobre total contida nas amostras de solo foi medida pela técnica de referência ICP-OES. Para análise da técnica LIBS, foram produzidas pastilhas com pressão de 8 ton a partir das amostras secas à temperatura ambiente e homogeneizadas a 100 mesh.

2.2. LIBS

A LIBS (MARGOSHES, 1968) consiste em utilizar plasma gerado por pulsos de laser de alta potência para estudar os elementos químicos presentes na amostra. Esta técnica permite medidas quantitativas e qualitativas da composição química de qualquer tipo de material, independente de seu estado físico. As medidas foram realizadas com um equipamento LIBS de bancada da Embrapa Instrumentação, modelo LIBS2500+ da Ocean Optics, equipado com Laser de Nd:YAG operando em 1064 nm e 50 mJ de potência por pulso, tempo de atraso de 2 μ s entre o disparo e a coleta do espectro, tempo de integração de 1 ms. O sistema foi ajustado de tal forma a permitir quantificar vários elementos de interesse no solo, inclusive o carbono, que é leve só é detectável quando o plasma ainda está quente, com temperatura em torno de 10^4 K. Por esse motivo, a linha de base dos espectros é pronunciada, o que dificulta a construção de modelos de calibração. Para superar tal dificuldade, utilizamos métodos de correção de ruídos aleatórios e de linha de base, conforme descritos a seguir.

2.3. Modelos estatísticos e de calibração

A análise dos dados foi feita aplicando-se o filtro de suavização *Savitzky-Golay* (SAVITZKY; GOLAY, 1964), o qual aumenta a relação sinal/ruído dos espectros sem distorcer significativamente o sinal. Isto é conseguido a partir de uma convolução de sucessivos subconjuntos de pontos de dados adjacentes com um polinômio através do método de mínimos quadrados lineares. Em seguida, foi aplicado método de correção de linha de base *Top Hat* (GIBB, 2012) nos espectros suavizados. Este método é estruturado a partir de uma transformada de Fourier da intensidade do espectro, que extrai pequenos elementos e detalhes dos dados dos espectros que são mais relevantes que aqueles de sua proximidade.

Após essas correções, o método de regressão multivariada por mínimos quadrados parciais (PLSR) (MARTINS, 1996) foi utilizado para construção de um modelo de calibração dos espectros LIBS para predição de cobre total nas amostras. Este método foi utilizado porque reduz a dimensão das variáveis de entrada, maximizando a correlação entre elas com a variável resposta. O modelo de calibração foi testado com a validação cruzada *Leave-One-Out* (LOO), que consiste em calibrar o modelo com N-1 amostras e testar aquela que ficou de fora, onde N é o número total de amostras (neste caso, N = 59). O processo é então repetido N-1 vezes até que todas as amostras são testadas.

3. Resultados e discussão

O estudo foi realizado na região espectral de 292-380 nm, a qual corresponde ao segundo espectrômetro do sistema LIBS empregado, por compreender as principais linhas de cobre: 319,14 e 324,75 nm, que não são identificadas no equipamento. A Figura 1 apresenta o espectro LIBS médio de uma amostra sem correção de linha de base (a) e com correção (b), através do método *Top Hat*. Esse método e o filtro de suavização foram otimizados através do algoritmo Nelder and Mead (NOEDAL; WRIGH, 1999) e permitiram melhorar a definição dos picos dessa região espectral. Conforme mostra a Figura 1, o espectro foi corrigido satisfatoriamente: sem distorções e deformações espectrais, nem sub e sobre-ajuste da linha base. Foi feita construção do modelo PLSR com o espectro LIBS corrigido, e a correlação dos resultados preditos com a medida de referência, através da validação LOO foi 0,97, com RMSE de 20%. A correlação entre a predição realizada pelo modelo PLSR e as medidas de referência pode ser visualizada na Figura 2.

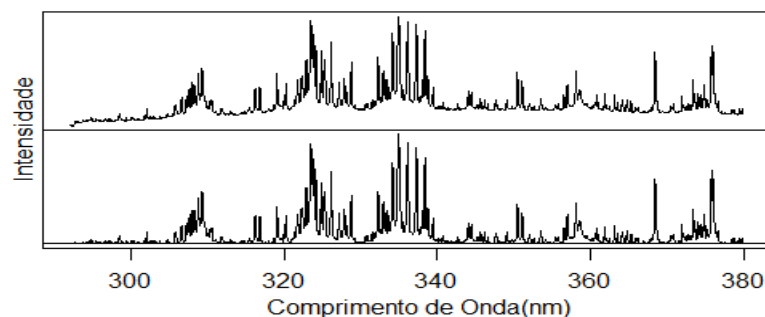


Figura 1. Espectros LIBS com correção (abaixo) e sem correção (acima) de linha de base.

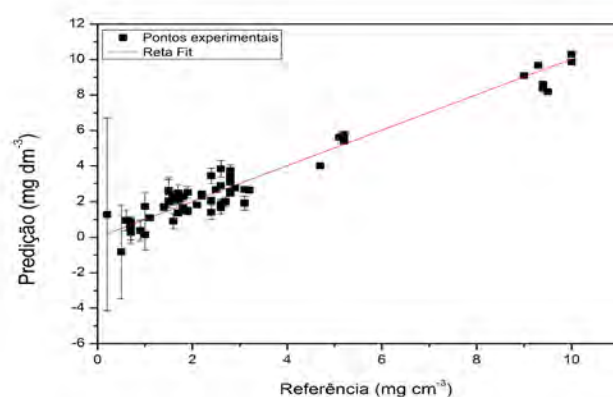


Figura 2. Correlação entre predição do modelo PLSR com a medida de referência ICP para traço de cobre nas amostras de solo.

Entretanto, o método de correção de linha de base utilizado não apresentou a eficiência desejada, já que, mesmo com a otimização dos parâmetros, a linha de base não foi totalmente corrigida (Figura 3). Para que a correção da linha de base fosse totalmente resolvida, a correlação entre a intensidade de cada ponto espectral e o teor de cobre deveria oscilar em torno do zero, o que não ocorre na Figura 3. Mesmo assim, ainda nessa figura é possível notar vários picos e vales que podem corresponder à emissão de outros elementos e que contribuem positiva ou negativamente no modelo de calibração gerado. Esse resultado sugere, portanto, que a razão estequiométrica do cobre com outros elementos pode estar contribuindo para o modelo de regressão. Além disso, na região próxima aos picos do cobre em 319,14 e 324,75 nm, a correlação é alta e positiva, o que dá indícios da possível contribuição desse elemento no modelo de calibração.

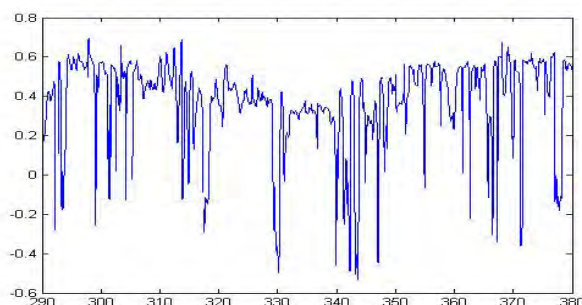


Figura 3. Correlação ponto a ponto entre o espectro LIBS e o teor de cobre.

4. Conclusão

Este trabalho visou estimar o teor de cobre em amostras de solo a partir das linhas de outros elementos químicos. Pelo fato de haver apenas traços de cobre nas amostras, o espectrômetro não conseguiu detectar as linhas desse elemento, devido ao seu limite de detecção, tornando difícil o seu estudo. Por causa disso, foi construído um modelo de regressão linear multivariado para a região espectral 292–380 nm após a correção de linha de base. A correlação entre o teor de cobre medido pela técnica de referência e as predições do modelo LIBS foi de 0,97, com imprecisão de 20%. Somado a isso, os resultados de correlação ponto a ponto entre os pontos espectrais e os

seus teores de cobre indicam que pode haver contribuição das linhas 319,14 e 324,75 nm de cobre no modelo de calibração.

Agradecimentos

Agradecemos ao CNPq (projetos nº 403405/2013 e 479994/2013-7), à Fapesp (CEPOF - projeto nº 2013/07276-1) e à Embrapa (projeto 04.11.10.004.00.03.001) pelo apoio financeiro.

Referências

- CAPTELLI, F.;COLAO,F;PROVENZANO,M.R;FANTONI,R . Determination of heavy metals in soils by laser induced breakdown spectroscopy. v. 106, n. 1, p. 45-62, 2002
- DA SILVA, ROBSON M.;MILORI,D.M.B.P. Total carbon measurement in whole tropical soil sample. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, v. 63, n. 10, p. 1221-1224, 2008.
- GIBB, SEBASTIAN; KORBINIAN STRIMMER. MALDIquant: a versatile R package for the analysis of mass spectrometry data. *Bioinformatics*, v. 28, n. 17, p. 2270-2271, 2012.
- GONDAL, M. A.; HUSSAIN, T. Determination of poisonous metals in wastewater collected from paint manufacturing plant using laser-induced breakdown spectroscopy. *Talanta*, v. 71, n. 1, p. 73-80, 2007.
- MARGOSHES, MARVIN; SCRIBNER, BOURDON F. Emission spectrometry. *Analytical Chemistry*, v. 40, n. 5, p. 223R-246r, 1968.
- MARTINS, G.A; FONSECA, J. S. Curso de estatística. Atlas, 6ª Edição, 1996.
- NOLL, REINHARD;BETTE,H.; BRYSCH, A. Laser-induced breakdown spectrometry—applications for production control and quality assurance in the steel industry.*Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, v. 56, n. 6, p. 637-649, 2001.
- NOCEDAL, J.; WRIGHT, S. J. Conjugate gradient methods. Springer New York, 2006.
- PANDHIJA, S; RAI,N.K. Contaminant concentration in environmental samples using LIBS and CF-LIBS. *Applied Physics B*, v. 98, n. 1, p. 231-241, 2010.
- RADZIEMSKI, L. J.; LOREE,T.R. Time-resolved laser-induced breakdown spectrometry of aerosols. *Analytical chemistry*, v. 55, n. 8, p. 1246-1252, 1983.
- SAVITZKY, Abraham; GOLAY, Marcel JE. Smoothing and differentiation of data by simplified least squares procedures. *Analytical chemistry*, v. 36, n. 8, p. 1627-1639, 1964.



MODELAGEM E IMPLEMENTAÇÃO DO SISTEMA ESTAÇÃO CAVALO PANTANEIRO PARA ANÁLISE DAS CARACTERÍSTICAS MORFOMÉTRICAS

B.R. de Barros¹, E.L. dos Santos¹, S.A. Santos¹, F.F.de Souza¹

(1) Instituto Federal do Mato Grosso do Sul, Rua Delamare, 79304-000, Corumbá, MS, brunnoruiiz@hotmail.com, eduardolourenco_1@hotmail.com, fabricia.souza@ifms.edu.br

(2) Embrapa Pantanal, Rua 21 de Setembro, 1880, 79320-900 Corumbá, MS, sandra.santos@embrapa.br

Resumo: A caracterização morfofuncional do cavalo Pantaneiro é um dos critérios de conservação, seleção e melhoramento da raça. Visando extrair conhecimentos e padrões de 15 medidas lineares comumente tomadas no registro da raça, este estudo objetivou implementar sistema de dados denominado “Estação Cavalo Pantaneiro” (SDECP). O modelo conceitual criado para a construção do SDECP baseou-se na análise, modelagem, implementação, teste e aplicação. Para a modelagem do banco de dados, utilizou-se a ferramenta brModelo, para mineração a ferramenta WEKA, para implementação a (IDE) NetBeans e o MATLAB. Para a extração de informações e formulação de padrões por meio de dados morfométricos da raça e índices gerados, utilizou-se da árvore de decisão e lógica *fuzzy*. Com o SDECP criado foi possível explorar os dados morfométricos por meio de gráficos reunidos ou individualizados, assim como definir padrões da raça. Este banco mostrou ampla gama de aplicação nas tomadas de decisão referente às medidas morfofuncionais da raça.

Palavras-chave: banco de dados, inteligência artificial, lógica fuzzy, mineração de dados, raças localmente adaptadas.

MODELLING AND IMPLEMENTING OF SYSTEM CAVALO PANTANEIRO STATION FOR THE ANALYSIS OF MORPHOMETRIC MEASURES

Abstract: The morphofunctional characterization of Pantaneiro horses is one of the criteria for conservation, selection and genetic improvement of the breed. Aiming to extract knowledge and patterns of 15 measures commonly taken during the registration of the breed, a database named “Cavalo Pantaneiro station” (DBCPS) was implemented. The conceptual model to the construction of the DBCPS proceeded from analysis, modelling, implementation, test and application. The following tools were adopted: BR Model for modelling the database, WEKA for data mining, (IDE) NetBeans for implementation and the MATLAB. In this study was adopted decision tree and fuzzy logic to extract information and patterns formulations from morphometric data and indices. With the SCPD was possible to explore the morphometric data through graphs pooled or individualized as well to define patterns of the breed. This system showed wide application range in decision-making concerning the use of morphofunctional measures of the breed.

Keywords: data base, artificial intelligence, fuzzy logic, data mining, locally adapted breeds.

1. Introdução

O cavalo pantaneiro é uma raça localmente adaptada ao Pantanal, fundamental no manejo extensivo do gado de corte efetuado nas fazendas do Pantanal. Além da funcionalidade na lida do gado, o cavalo também tem se destacado nas provas equestres como a do Laço Comprido, características estas que tem valorizado a raça comercialmente (SANTOS et al., 2003). Esta valorização da raça tem aumentado o interesse na sua criação, consequentemente tem aumentado o número de registros da raça que conta atualmente com aproximadamente 5000 cavalos com registros definitivo. No registro dos animais, a ABCCP (Associação Brasileira de Criadores de Cavalos Pantaneiros) utiliza medidas morfométricas. Estas mesmas medidas também vem sendo monitoradas no núcleo de conservação da Embrapa Pantanal desde 1988, gerando uma grande quantidade de dados. De maneira geral, essa massa de dados é pouco explorada nas tomadas de decisão devido à dificuldade de manipular os dados.

Para auxiliar na construção de um banco de dados flexível às necessidades locais e imediatas dos usuários, há a necessidade da construção de um BD (Banco de dados) local associado com técnicas de inteligência artificial que estuda como representar ou formalizar esses fatos em um formato que seja “tratável” pelo computador, denominado de Representação do Conhecimento (RC) (ALVARENGA, 2003). No BD essa abstração busca que os usuários consigam adequar os dados às informações e conhecimentos gerados pelos mesmos (WOLPP, 2004). O banco de dados obedece a uma arquitetura entre cliente e servidor, distribuída assim nesses dois módulos. (EL-MASRI e NAVATHE, 2011). Assim, o processo futuro decisório referencial, trata da mineração desses dados,

sendo fundamental, então, análise de modelos e índices previamente estabelecidos, como o uso conceitual da Inteligência Artificial.

Este estudo objetivou implementar um Sistema com apoio gerencial SQL (HeidiSQL – Software gratuito) denominado sistema de dados “Estação Cavalos Pantaneiros” (SDECP) para auxiliar no processo de extração de informações (padrões) de dados morfométricos da raça através da árvore de tomada de decisão binária e lógica *fuzzy*, baseando-se na mineração dos dados de entrada e na padronização de parâmetros de decisão sistêmica.

2. Materiais e Métodos

A modelagem do sistema de dados Estação Cavalos Pantaneiros (SDECP) seguiu três etapas: modelagem conceitual, projeto lógico e projeto físico.

2.1. Desenvolvimento do modelo conceitual

O modelo conceitual seguiu o organograma de execução: análise, modelagem e implementação, teste e aplicação. Primeiramente definiu-se com os usuários a necessidade de um sistema para gerenciar as informações do Banco de dados morfométricos lineares utilizados para caracterizar fenotipicamente os cavalos do Núcleo de criação de cavalos Pantaneiros da Embrapa Pantanal e também nos registros de cavalos efetuados pela ABCCP (Associação Brasileira de Criadores de Cavalos Pantaneiros). Os dados morfométricos referem-se a 15 medidas lineares: altura da cernelha (AC), altura do dorso (AD), altura da garupa (AG), altura dos costados (ACost), comprimento da cabeça (CC), comprimento do pescoço (CP), comprimento dorso-lombar (CD), comprimento da garupa (CG), comprimento da espádua (CE), comprimento do corpo (Ccorp), largura da cabeça (LCD), largura do peito (LP), largura da anca (LA), perímetro torácico (PT) e perímetro da canela (PC). As medidas lineares utilizadas neste estudo constam na Tabela 1.

Tabela 1. Medidas morfométricas do cavalo Pantaneiro (SANTOS, 2003)

VARIÁVEIS OBSERVADAS	MACHOS			FÊMEAS		
	N	Média ± s	CV(%)	N	Média ± s	CV
Alturas (cm):						
Cernelha (AC)	180	141,7 ± 1,7	0,01	1035	136,9 ± 2,2	0,02
Dorso (AD)	180	138,2 ± 2,6	0,02	1032	134,5 ± 2,7	0,02
Garupa (AG)	180	141,8 ± 2,2	0,01	1034	137,9 ± 2,5	0,02
Costado (AT)	180	54,4 ± 2,5	0,05	1031	58,5 ± 3,5	0,06
Comprimentos (cm):						
Cabeça (CC)	180	54,4 ± 2,5	0,05	1034	53,6 ± 2,5	0,05
Pescoço (CP)	180	57,7 ± 4,9	0,08	1034	57,5 ± 6,0	0,10
Dorso (CD)	147	50,4 ± 8,1	0,16	914	42,6 ± 9,6	0,23
Garupa (CG)	180	45,2 ± 2,0	0,06	1034	44,9 ± 2,8	0,06
Espádua (CE)	180	47,6 ± 3,6	0,08	1034	46,2 ± 3,4	0,07
Corpo (CR)	180	146,2 ± 22,4	0,15	1033	141,3 ± 5,1	0,04
Larguras (cm):						
Cabeça (LC)	180	20,9 ± 2,0	0,10	1033	20,5 ± 2,5	0,12
Peito (LP)	180	34,1 ± 3,1	0,09	1034	31,6 ± 3,0	0,09
Anca (LA)	180	43,5 ± 2,7	0,06	1034	43,5 ± 3,0	0,07

Destas medidas lineares foram calculados índices morfométricos como o índice corporal que refere-se entre a relação de Ccorp e PT (Tabela 2).

Tabela 2. Exemplo de classificação de índice corporal para definição de aptidão funcional com auxílio do *fuzzy*.

Índice Corporal (IC=Ccorp/PT) (1)	
IC ≥ 90	Animal longilíneo com maior aptidão para velocidade (corrida)
85 ≤ IC ≤ 90	Animal medilíneo, apto para sela (padrão esperado da raça).
IC ≤ 85	Animal brevilíneo, apto para tração.

Ccorp = Comprimento do Corpo, PT = Perímetro do Tórax.

Na análise de software foram escolhidas as ferramentas mais adequadas a serem utilizadas no processo de análise do programa. Para a modelagem do BD, utilizou-se a ferramenta brModelo, para gerenciamento do BD o HeidiSQL, para mineração a ferramenta WEKA, para implementação a IDE Netbeans (utilizando para programação a linguagem Java) e o MATLAB, ferramenta matemática para funcionalidades de cálculos variados. O processo de análise de dados visou a identificação dos atributos (variáveis) para manipulação do sistema, os atributos que compõem as medidas morfométricas, os atributos relacionados com o cavalo (registro, nome, data de nascimento, origem, proprietário), com o criatório, assim como os cálculos para estimativa do peso corporal e de índices de avaliação morfométricas (SANTOS et al., 2003; McMANUS et al., 2008). No desenvolvimento do banco de dados, construiu-se um modelo inicial por meio da ferramenta BrModelo. Neste modelo foi possível fazer a ligação

de uma tabela com a outra de modo que a representação da interação existente entre os objetos envolvidos ficasse nítida.

2.2. Desenvolvimento dos modelos lógico e físico

O projeto lógico é processo de padronização de parâmetros de decisão sistêmica, são consideradas as fases anteriores do tratamento dos dados, passando-se então para a aplicabilidade (projeto físico) e tomada de decisão, sabendo-se os processos que culminaram à aplicação da lógica de decisão na resolução da problemática (ELMASRI e NAVATHE, 2011). O projeto denominado estação cavalo pantaneiro, sistema para auxiliar no processo de extração de informações e formulação de padrões, por meio de dados morfométricos da raça, para isto utilizando-se da árvore binária que trata se de um bloco de códigos algorítmicos que criam uma árvore de decisão e lógica *fuzzy*. A árvore de decisão é uma estrutura do BD que tem como fonte de relevância para classificação a lógica *fuzzy*, que tem como base de regras as variáveis contidas nas medidas lineares. Os dados de entrada são os valores de medidas lineares de morfometria, tendo como dados de saídas os índices corporais e de aptidão. Por se tratar de uma estrutura booleana 1 ou 0, que entra no *array* de repetição *while* (enquanto) for 1, do contrário o 0 sai do *array*, ou seja, sendo o 1 próximo do padrão ideal enquanto 0 é considerado distante. Para definir padrão das medidas lineares, considerou-se como valores ideais (classe desejável), as faixas de valores de animais referência da raça (intervalos de confiança); para a classe média, utilizou-se da mineração de dados considerando a faixa de valores de animais registrados com maior número de ocorrências e para a classe ruim com menor número de ocorrências. Para os índices morfométricos, foram considerados os índices existentes na literatura com padrões pré-estabelecidos para classificar os animais em longilíneos, mediolíneos e breviliíneos (McMANUS et al., 2008), consequentemente indicando a aptidão funcional dos cavalos (Tabela 2). O processo do teste de algoritmo minera os dados e classifica-os de acordo com as classes pré-definidas de morfometria (medidas lineares) e/ou aptidão conforme Tabela 2, cujo processo pode ser visualizado na Figura 1.

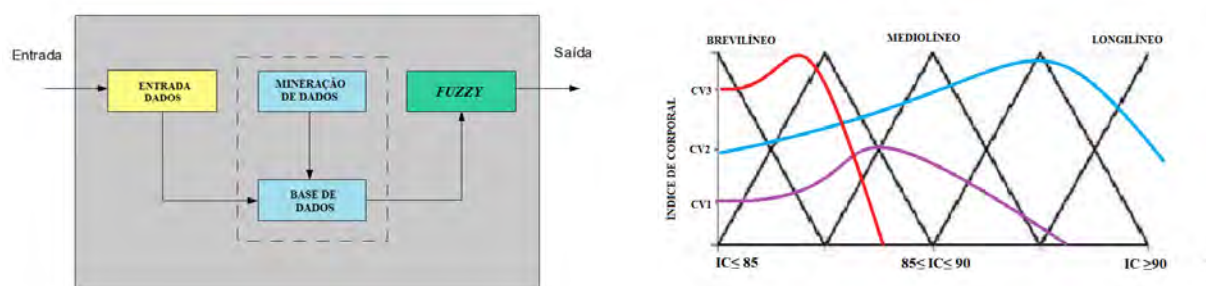


Figura 1. Regras para implementação da lógica *fuzzy* para se chegar aos padrões de conformação

Para o caso do desvio de padrão, em que as ocorrências são menores em comparação ao total, onde a média destacada (padrão da raça) e os resultados acontecem em intervalos incertos.

3. Resultados e Discussão

O SDECP por meio do gerenciamento do BD (HeidiSQL) extraiu pela mineração dos dados (WEKA) as 15 medidas morfométricas, para definir alguns padrões e relações da conformação animal. As 15 variáveis do sistema foram manipulados com auxílio matemático da lógica fuzzy, resultando na avaliação funcional da raça, por meio da análise da proximidade dos valores com a classificação pré-definida, como por exemplo, o IC que consta na Tabela 2.

Para especificar uma análise de índices conforme as classes descritas na Tabela 2, os intervalos resultantes da lógica fuzzy podem gerar outros dados “causa e efeito” (dados que geram outros dados), que na tomada de decisão fuzzy podem ser usados para avaliar outras medidas lineares e índices morfométricos descritos por SANTOS (2003).

Neste estudo, a aplicação da lógica fuzzy foi realizada para avaliar o índice corporal do cavalo Pantaneiro (Tabela 2), no qual considerou o desvio padrão próximo à média entre 85 e 90 como animal mediolíneo, que é o padrão desejado para a raça Pantaneira. Portanto, os demais valores serão considerados fora deste padrão. A lógica fuzzy permitiu classificar os animais de forma não pontual, e sim considerando as possíveis incertezas. Logo essas incertezas podem oscilar em poucos centímetros para mais ou para menos.

O mesmo procedimento poderá ser feito para outras medidas e outros índices morfométricos, tais como o índice de carga 1 e 2, índice torácico e índice dátilo torácico, contribuindo para o estudo de conformação e seleção funcional desta raça adaptada ao ecossistema Pantanal.

4. Conclusões

O sistema (SDECP) com suporte de um BD, associado com a mineração de dados foi capaz de informatizar e classificar os valores de medidas lineares e de índices morfométricos do cavalo Pantaneiro. Com a

implementação da lógica fuzzy foi possível classificar os animais em função da aptidão morfofuncional pré-estabelecida, contribuindo para a seleção e melhoramento da raça.

Agradecimentos

A Associação Brasileira de Criadores de Cavalos Pantaneiros (ABCCP) pelos dados fornecidos.

Referências

- ALVARENGA, L. Representação do conhecimento na perspectiva da ciência da informação em tempo e espaço digitais. Revista Eletrônica de Biblioteconomia e Ciência da Informação, Florianópolis, n. 15, jan.-jun. 2003.
- ELMASRI, R.; NAVATHE, S. B. Sistemas de Banco de Dados. Addison Wesley, 4a.edição, 2011.
- McMANUS, C.M.; SANTOS, S.A.; SILVA, J.A. da; LOUVANDINI, H.; ABREU, U.G.P.; RIBEIRO, D. B. O cavalo: raças, qualidades e defeitos. Rio de Janeiro: Globo, 1988. 290 p.
- SANTOS, S.A.; McMANUS, C.M.; MARIANTE, A.S. et al. Estratégias de conservação in situ do cavalo Pantaneiro. Corumbá: EMBRAPA, 2003. 29 p.
- SERENO, J.R.B.; ARIANTE, A.S. Body indices for the pantaneiro horse. Brazilian Journal of Veterinary Research and Animal Science, São Paulo, v. 45, n. 5, p. 362-370, 2008.
- WOLPP, R. L. G. Modelagem de uma ferramenta para construção de esquema de banco de dados usando o MER. Monografia do curso Especialização em Bancos de Dados do Instituto de Informática da Universidade Federal de Goiás, 2004.



PREDIÇÃO DA TEXTURA E CLASSIFICAÇÃO DO SOLO ATRAVÉS DA ANÁLISE MULTIVARIADA DE IMAGENS DIGITAIS

P.A.O. Morais¹, D.M. Souza², B.E. Madari³

(1) Universidade Federal de Goiás, Avenida Esperança, 74690-612, Goiânia, GO,
pedro_augusto_04@hotmail.com

(2) Embrapa Arroz e Feijão, Rodovia GO-462, km 12, 75375-000, Santo Antônio de Goiás, GO,
diego.souza@embrapa.br, beata.madari@embrapa.br

Resumo: A textura do solo representa a distribuição quantitativa das partículas minerais menores que 2 mm: areia, argila e silte. Esses parâmetros viabilizam a classificação do solo e essa, por sua vez, orienta o manejo, a irrigação e a adição de insumos na agricultura. Se bem que, as metodologias usuais para análise textural são laboriosas e utilizam agentes químicos oxidantes. Além disso, essa análise tem sido a mais demandada dos laboratórios de fertilidade. Logo, são imprescindíveis estudos propositivos de metodologias alternativas que sejam operacionais e limpas. Nessa direção, esse estudo propõe a utilização de análise multivariada de imagens digitais para predição da textura do solo e sua posterior classificação. Para tanto, 53 amostras de solo diversificadas foram consideradas para análise textural pelo método da pipeta e para obtenção de imagens digitais no sistema de cor RGB (*Red, Green, Blue*) em formato bitmap (BMP). Extraíu-se as informações das imagens por histogramas de frequência para posterior Regressão por Quadrados Mínimos Parciais (PLS) que correlaciona as matrizes de dados das imagens com o parâmetro de interesse (argila ou areia) das amostras. Obteve-se um índice de acerto de 94,34 % na classificação utilizando os teores preditos de areia e argila pelos modelos PLS, quando comparado ao método convencional. Portanto, a predição textural do solo através de imagens é uma técnica promissora por ser limpa, operacional e apresentar exatidão satisfatória.

Palavras-chave: Textura do solo, análise de imagens, classificação textural, modelo PLS.

CLASSIFICATION AND PREDICTION SOIL TEXTURE BY MULTIVARIATE IMAGE ANALYSIS

Abstract: Soil texture is a quantitative measure of the distribution of mineral soil particles smaller than 2 mm: sand, clay and silt. These fractions are necessary to classify soil samples into textural classes that is a useful and necessary information in soil classification, management, irrigation and agricultural input additions. However, standard methods to define soil texture are usually laborious and use oxidizing reagents. Thus, alternative methods are expected to reduce chemical waste and laboriousness of the analysis. Hence, this study proposes a new non-destructive method that is faster and cleaner than the standard method for prediction of the granulometric distribution of soil particles (sand and clay) for the classification of soil texture. This new method is based on Multivariate Image Analysis (MIA) of digital images of soil. Fifty three (53) soil samples were analyzed for sand and clay by the standard method and images in the RGB (Red, Green, Blue) color system in bitmap (BMP) format were taken. Frequency histograms were extracted from the images to build models using Partial Least Squares Regression (PLS) to obtain a correlation between histograms and textural parameters. The use of the best sand and clay models showed 94.34% classification accuracy compared to the standard method. Therefore, MIA proved to be useful for the prediction of granulometric textural classes and eventually for the classification of soil texture as a clear and more operational alternative.

Keywords: Soil texture, image analysis, textural classification, PLS model.

1. Introdução

A textura do solo representa a distribuição granulométrica de partículas minerais menores que 2 mm, divididas em três frações: areia (0,05 a 2), silte (0,002 a 0,05) e argila (menor que 0,002) (CORÁ et al., 2009). A análise textural consiste em três etapas básicas: (i) dispersão química e física da amostra em meio aquoso, (ii) separação das frações por peneiramento e sedimentação, e (iii) quantificação das frações texturais por gravimetria ou densitometria (MAURI et al., 2011) (FILHO; MAGALHAES, 2008).

O resultado da análise textural possibilita a classificação do solo, que por sua vez orienta o seu manejo e sua conservação, bem como os processos de calagem, gessagem, fosfatagem, adubações, no desenvolvimento e rendimento das culturas agrícolas e na avaliação da dinâmica dos nutrientes e poluentes do solo (MAURI et al.,

2011)(CORÁ et al., 2009). O inconveniente é que algumas metodologias de análises de solo são laboriosas, obtendo resultados tardios, e utilizam agentes químicos oxidantes (MAURI et al., 2011)(CORÁ et al., 2009).

A utilização de reagentes tóxicos deve ser extinta ou mitigada e tem sido incentivada nacionalmente pelo Plano ABC (Agricultura de Baixa Emissão de Carbono) que está em consonância com os princípios da Química Verde e visa contribuir para a preservação do meio ambiente e para a sustentabilidade da produção agropecuária.

Além disso, a associação da expansão da área plantada, do incentivo governamental, e de ineficiências nutricionais do solo implicou num aumento considerável da demanda de análise do solo, tornando os custos laboratoriais elevados e dificultando a execução desses ensaios em tempo hábil. Por tudo isso, surge a necessidade de desenvolvimento de novos processos e tecnologias com as seguintes características: rapidez, operacionalidade, e custo e impacto ambiental reduzidos – diminuindo, assim, a produção de resíduos e efluentes tóxicos (CORÁ et al., 2009).

Nesse sentido, pesquisas recentes demonstraram que técnicas instrumentais, que geram grande quantidade de variáveis a respeito do analito, quando associadas a calibrações multivariadas podem promover a determinação rápida e simultânea de vários constituintes de um tipo de amostra. Além disso, essas determinações alternativas costumam fornecer resultados com precisão e exatidão comparáveis às metodologias clássicas (SENA et al., 2000).

Nesse campo de estudo, as metodologias que utilizam imagens digitais vem ganhando destaque em diversas áreas do conhecimento porque se apresentam como métodos limpos, rápidos, não destrutivos e de fácil processamento do diversificado conjunto de informações presentes em uma imagem. Todavia, esse tipo de análise ainda é pouco explorado na química (GOMES, 2001) (BARBOSA, 2000).

A análise por imagem se constitui basicamente por três etapas: (i) o pré-processamento, (ii) a extração das informações, e (iii) interpretação ou calibração multivariada a partir dos dados extraídos. A primeira etapa consiste na otimização da qualidade da imagem como, por exemplo, o ajuste da luminosidade ou realce da cor através de filtros. A segunda é a conversão matemática da imagem em uma matriz de dados. A última etapa se apresenta como a utilização de ferramentas estatísticas para inferir sobre as amostras e fenômenos associados, ou para construir modelos multivariados para predição de parâmetros da amostra. Obviamente, essa diversidade de possibilidades matemáticas sobre as informações imagéticas estão sendo viabilizadas graças aos avanços dos recursos computacionais (GOMES, 2001)(BARBOSA, 2000)(GODINHO, 2009)(MORGANO et al., 2007).

Diante do exposto, o objetivo desse trabalho é propor uma metodologia para determinação da textura do solo através de imagens digitais combinadas a métodos quimiométricos e posteriormente classificá-los de acordo com o triângulo de Atterberg (aceito pela Sociedade Brasileira de Ciência do Solo). Em seguida, essa metodologia será avaliada e comparada com os métodos clássicos, quanto à precisão, exatidão, operacionalidade, geração de resíduos e custo.

2. Materiais e Métodos

2.1. Análise textural do solo

Neste estudo foram consideradas 53 amostras de solo com texturas contrastantes e seus teores de areia silte e argila foram determinados pelo método da pipeta. Para tanto, utilizou-se para dispersão química e dispersão física por ondas mecânicas ultrassom. Em seguida, separou-se a areia por peneiramento, o silte por sedimentação por 4 horas a 20°C, e a argila suspensa por pipetagem. A areia e a argila foram secos em estufa e determinados por gravimetria. O silte foi calculado indiretamente descontando as porcentagens de areia e argila de 100% (ALEXANDRE; SILVA; FERREIRA, 2001)(SILVA, 1999)(PANSU; GAUTHEYROU, 2003)(FILHO; MAGALHAES, 2008)(BOUYOUCOS, 1926).

2.1.1. Obtenção de imagens para análise textural

As imagens dos solos foram obtidas utilizando uma Lupa binocular Leica EZ4 D, zoom 40x, com câmera digital incorporada. As amostras foram inseridas em orifícios cilíndricos de um aparato plástico apoiada em uma placa de vidro para contenção do solo. As imagens foram digitalizadas no sistema de cor RGB, resolução 2048 x 1536 pixels e em formato bitmap (BMP).

2.2. Análise de imagens

Para análise multivariada das imagens utilizou-se o software MATLAB™, versão 7.0 (Mathworks, Natick, EUA). Aplicou-se o filtro “sobel”, que realça os contornos das imagens como pré-tratamento. Em seguida, extraiu-se para cada imagem um histograma de frequência dos canais RGB, que foram compilados em uma única matriz $X_{53 \times 768}$ (linhas - amostras; colunas - justaposição dos 768 índices de cor dos canais RGB). Para calibração utilizou-se 38 amostras (~70%) e utilizando 6 variáveis latentes, foram propostos dois modelos PLS (Eq. 1), sendo X as variáveis preditoras e Y (matriz coluna) variável predita, sendo areia ou argila. Os valores de Y considerados nas calibrações foram obtidos pelo método da pipeta.

$$y = Xb + e \quad (1)$$

Sendo “b” o vetor de regressão e “e” o vetor que representa os erros do modelo.

3. Resultados e Discussão

O filtro “sobel”, utilizado no pré-tratamento das imagens, realça os contornos presentes no solo através da aplicação de derivada. Isso é importante, pois a nova matriz de dados das imagens deixa de ter significado de cor e passa a mensurar as variações colorimétricas intra-amstral. Isso quer dizer que mesmo para solos escuros, a exemplo os organossolos, os valores encontram-se perto de zero numa região espacial uniforme e se elevam em regiões de fronteira das partículas. Então, a aplicação do filtro nivela as variações colorimétricas dos diferentes tipos de solos, permitindo que todos eles tenham granulometria predita pelo mesmo modelo. Para validar essa capacidade, foram inseridas no conjunto de amostras uma argila e uma areia comerciais, e amostras de origem diversificada (GO, MT, PE).

Optou-se pela dispersão física por ultrassom frente à dispersão por agitação mecânica por aquela apresentar maior recuperação da argila total. Os resultados dos dois métodos foram 2,2% e 3,9% para argila, e 1,0% e 3,9% para areia, respectivamente para o coeficiente de variação do método da pipeta e o erro de validação para o método por imagens. As calibrações PLS para areia ($r^2 0,97_{04}$) e argila ($r^2 0,97_{13}$) estão representadas na Figura 1.

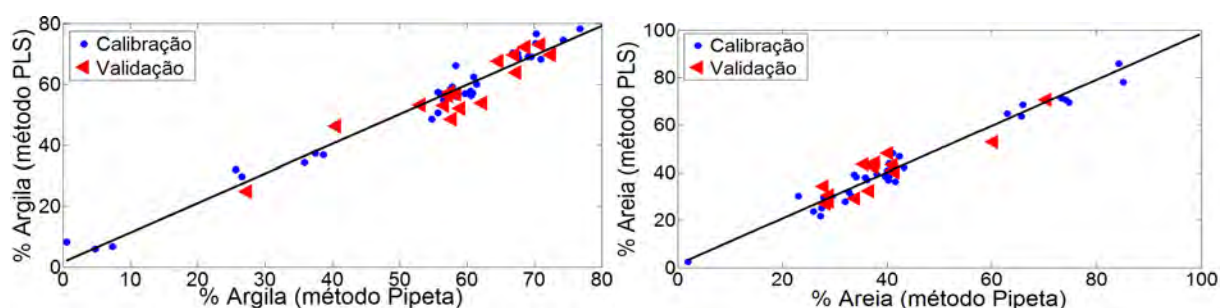


Figura 1. Parâmetros texturais (areia e argila) pelo método da pipeta versus pelo modelo PLS.

Tabela 3. Validação com 15 amostras da classificação textural pela análise de imagens.

Método	Amostra														
	1	4	7	9	10	12	17	19	20	26	30	34	37	44	47
Imagens	MArg	MArg	MArg	Arg	Marg	MArg	Arg Are	Arg	Arg	Arg Are	Arg	Arg Are	MArg	Fra Arg Are	Arg
Pipeta	MArg	MArg	MArg	MArg	MArg	MArg	Arg Are	Arg	Arg	Arg	Arg	Arg Are	MArg	Fra Arg Are	Arg

MArg: Muito Argilosa; Arg: Argilosa; Arg Are: Argila Arenosa; Arg: Argila; Fra Arg Are: Franco Argila Arenosa.

O modelo com melhor correlação apresentou 94,34% de acerto, índice satisfatório, quando comparado ao método convencional. Ressalta-se que as amostras 9 e 26 têm teores de areia e argila em regiões limítrofes de dois grupos texturais, ou seja, pequenas variações na previsão justificam o erro na classificação.

4. Conclusões

A predição textural do solo através de imagens se mostrou promissora pois é uma técnica limpa, rápida e apresentou exatidão satisfatória mesmo com uma coleção reduzida de solos. Como perspectiva é possível avaliar outras ferramentas quimiométricas e ampliar a coleção afim de refinar o desempenho da análise por imagens.

Agradecimentos

Este trabalho teve apoio do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico – CNPq 306912/2011-2 e 562601/2010-4.

Referências

- ALEXANDRE, C.; SILVA, J. R. M. DA; FERREIRA, A. G. Comparação de dois métodos de determinação da textura do solo: sedimentometria por raios X vs. método da pipeta. Revista de Ciências Agrárias, Lisboa, v. 24, n. 3, p. 99–110, 2001.
- BARBOSA, J. M. G. Paralelismo em Processamento e Análise de Imagens Médicas. 2000. 224 p. Tese (Doutorado em Engenharia Electrotécnica e de Computadores) - Universidade do Porto, Porto, 2000.

- BOUYOUCOS, G. J. Estimation of the Colloidal Material in Soils. *Science*, Nova York, v. 64, n. 1658, p. 362, 1926.
- CORÁ, J. E. et al. Adição de areia para dispersão de solos na análise granulométrica. *R. Bras. Ci. Solo*, Viçosa, v. 33, n. 1, p. 255–262, 2009.
- FILHO, J. T.; MAGALHAES, F. S. Dispersão de amostras de latossolo Vermelho eutroférico influenciadas por pré-tratamento para oxidação da matéria orgânica e pelo tipo de agitação mecânica. *R. Bras. Ci. Solo*, Viçosa, v. 32, n. 3, p. 1429–1435, 2008.
- GODINHO, M. S. Determinação da tensão interfacial de óleos isolantes usando análise de imagens e espectroscopia no infravermelho próximo. 2009.80 p. Dissertação (Mestrado em Ciências moleculares) - Universidade Estadual de Goiás, UEG, Anápolis, 2009.
- GOMES, O. F. M. Processamento e Análise de Imagens Aplicados à Caracterização Automática de Materiais. 2001. 141 p. Dissertação (Mestrado em Ciências da Engenharia Metalúrgica) - Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, PUC/Rio, Rio de Janeiro, 2001.
- MAURI, J. et al. Dispersantes químicos na análise granulométrica de Latossolos. *R. Bras. Ci. Solo*, Viçosa, v. 35, n. 1, p. 1277–1284, 2011.
- MORGANO, M. A. et al. Determinação de açúcar total em café cru por espectroscopia no infravermelho próximo e regressão por mínimos quadrados parciais. *Química nova*, São Paulo, v. 30, n. 2, p. 346–350, 2007.
- PANSU, M.; GAUTHEYROU, J. *Handbook of Soil Analysis Mineralogical, organic and inorganic methods*. New York: Springer, 2003. 995p.
- SENA, M. M. et al. Avaliação do uso de métodos quimiométricos em análise de solos. *Química nova*, São Paulo, v. 23, n. 4, p. 547–556, 2000.
- SILVA, F. C. Manual de análises químicas de solos, plantas e fertilizantes Manual de análises químicas de solos, plantas e fertilizantes. 1º. ed. Brasília, DF: Embrapa Comunicação para Transferência de Tecnologia; Rio de Janeiro: Embrapa Solos; Campinas: Embrapa Informática Agropecuária. p. 370, 2009.



ABORDAGEM MULTIFRACTAL PARA A AVALIAÇÃO DA RUGOSIDADE SUPERFICIAL DO SOLO

A. Watanabe¹, J. Bramorski², A. Posadas³, S. Crestana⁴

(1) University of Pécs, Faculty of Sciences, Ifjúság str., 6, H-7624, Pécs, Hungria, alex.amw@hotmail.com

(2) Escola de Engenharia de São Carlos, EESC/USP, Avenida Trabalhador São-Carlense, 400, 13566-590, São Carlos, SP, bramorski@gmail.com

(3) World Agroforestry Centre, ICRAF, P.O. Box 30677-00100, Nairobi, Kenya, a.posadas@cgiar.org

(4) Embrapa Instrumentação, Rua 15 de Novembro, 1452, 13560-970, São Carlos, SP, silvio.crestana@embrapa.br

Resumo: A rugosidade da superfície do solo é uma importante propriedade dinâmica que influencia a retenção e infiltração de água, pode reduzir o volume e velocidade de escoamento superficial e pode alterar as perdas de solo por erosão hídrica. Vários modelos matemáticos têm sido desenvolvidos para descrever a microtopografia do solo com base em um índice de rugosidade (RI) conforme descrito por vários autores. Só recentemente empregou-se a abordagem multifractal. Neste contexto, o objetivo deste estudo foi comparar o índice comumente utilizado da rugosidade do solo (RR), obtido em condições de campo, com os resultados da aplicação da análise multifractal a um conjunto de dados previamente coletados. Vale ressaltar que o experimento gerador dos dados não foi projetado especificamente visando à análise multifractal. Tal análise foi realizada como uma ferramenta complementar e os resultados mostraram que os parâmetros multifractais foram capazes de descrever a complexidade da rugosidade da superfície do solo, o comportamento não-linear do sistema, bem como no futuro, se definir um índice de melhor descrição da rugosidade.

MULTIFRACTAL APPROACH FOR ASSESSING THE SOIL SURFACE ROUGHNESS

Abstract: Soil surface roughness is an important dynamic property that increases the retention and infiltration of water, reduces the volume and speed of runoff and influences soil losses by water erosion. Several mathematical models have been developed to describe the soil microtopography based on a roughness index (RI) as described by several authors. Only recently the multifractal approach was employed. In this context, the objective of this study was to compare the commonly used soil roughness index (RR), obtained under field conditions, with the results of applying multifractal analysis to a set of data previously collected. It is worthwhile to highlight that the experiment generator of the data was not designed specifically aiming a multifractal analysis. Such analysis was performed as a complementary tool and the results showed that the multifractal parameters were able to describe the complexity of the surface roughness of the soil, the nonlinear behavior of the system, as well as, the future proposal to found out a best descriptor of roughness.

Keywords: fractal, multifractal, soil roughness, and complexity.

1. Introdução

A rugosidade do solo descreve as microvariações da superfície resultantes principalmente dos métodos de preparo e da textura do solo (Vásquez et al., 2005). Ela pode retardar a enxurrada pelo armazenamento temporário de água nas microdepressões do solo, diminuir a velocidade e o volume da mesma e ainda aumentar a retenção de sedimentos e, conseqüentemente, as perdas de solo por erosão (Allmaraset al., 1966; Cogo et al., 1983, 1984; Onstad, 1984; Bertol et al., 2006).

A maioria dos estudos sobre o efeito da rugosidade induzida pelos métodos de preparo do solo tem se focado nos estágios iniciais da chuva e conduzidos em escala laboratorial ou em pequenas parcelas, onde uma rede de drenagem dificilmente pode se formar. No entanto, estudos de campo em escalas maiores, suficientes para o fluxo d'água assumir uma velocidade real, tem demonstrado pouco efeito da rugosidade sobre o escoamento superficial e maior perda de solo em superfícies com maior rugosidade em terrenos mais íngremes (Gomes; Nearing, 2005).

O microrrelevo do solo é o produto de inúmeras respostas e interações multi-escalas envolvendo variabilidade tanto espacial como temporal (Vidal Vásquez et al., 2008). Diversos modelos matemáticos têm sido desenvolvidos para descrever a microtopografia do solo.

Análises multifractais têm sido usadas intensivamente em geomorfometria ou modelos de elevação de terrenos (DEM), mas apenas recentemente no estudo de solos agrícolas. Roisin (2007) mostrou que a análise multifractal pode efetivamente descrever a variabilidade da heterogeneidade própria de solos agrícolas. Neste contexto,

o objetivo deste estudo é comparar os índices de rugosidade do solo (RR) obtidos classicamente em condições de campo, com os resultados das análises multifractal dos mesmos dados.

Ressalta-se que o estudo experimental realizado por Bramorski (2007) e que gerou os dados aqui analisados não foi delineado especificamente visando-se a realização de análise multifractal. Esta análise foi realizada como uma ferramenta complementar e potencialmente mais sensível para se compreender os resultados obtidos em função da variabilidade encontrada.

2. Materiais e Métodos

2.1. Delineamento Experimental

O trabalho foi desenvolvido em campo, na área experimental da EMBRAPA Pecuária Sudeste (Fazenda Canchim), coordenadas UTM 206219,7569671, no município de São Carlos/SP. O solo no local do experimento é constituído de um Latossolo Vermelho Amarelo Álico, A moderado, textura média e declividade de 3%, cuja utilização ao longo dos anos consistiu basicamente em experimentos de plantio de aveia com semeadura direta.

A área experimental foi delineada com a implantação de parcelas com dimensões de 3,5 m de largura por 11 m de comprimento, paralelas ao declive. Foram utilizados dois tratamentos, com três repetições: três parcelas com solo submetido ao preparo convencional (solo com superfície rugosa) e três parcelas mantidas com solo sem preparo (solo com superfície lisa). Foram aplicadas chuvas simuladas com a utilização de um simulador de chuvas de braços rotativos (Lombardi Neto et al., 1979), o qual cobria duas parcelas simultaneamente. Foram realizadas três aplicações sucessivas de chuvas simuladas, com intervalos de 24 horas entre elas, com as seguintes intensidades: 1ª chuva com 30 mm/h, 2ª chuva com 30 mm/h e 3ª chuva com 70 mm/h.

A rugosidade do solo foi avaliada imediatamente após o preparo do solo, inclusive nas parcelas sem preparo e, após cada evento de chuva simulada. Todas as parcelas foram mantidas sem cobertura por plantas, palha ou resíduos.

Para efetuar a leitura da superfície do solo foi utilizado um rugosímetro a laser acoplado a um computador portátil para registro automático das leituras (De Maria et al., 2003). Este equipamento cobre uma área de 1 m² e determina a variação de alturas de dados pontuais espaçados a cada 1 cm, resultando em 10.000 pontos de leitura. Foram retiradas do cálculo as últimas 10 linhas, para a eliminação de possíveis interferências, resultando em 9000 pontos de leitura. O rugosímetro a laser, diferentemente do rugosímetro de agulhas, consiste em uma técnica não-destrutiva, possibilitando que diversas leituras sejam tomadas em um mesmo local. Além disso, apresenta a vantagem de aquisição de um alto número de medidas, possibilitando melhorar a estatística dos resultados.

O índice de rugosidade (RR) superficial do solo foi calculado pelo método proposto por Allmaras et al., (1966), modificado por Currence & Lovely (1970), ou seja, através da multiplicação do desvio padrão dos logaritmos das elevações pela média das elevações.

Foram analisadas as modificações na rugosidade (RR) do solo após o preparo do mesmo e após as chuvas aplicadas (Bramorski, 2007) e Bramorski et al, 2012.

2.2. Análise Multifractal

Uma análise do comportamento multifractal foi aplicada para cada matriz de dados obtidos. O espectro de singularidade multifractal $f(\alpha)$ foi correlacionado com os parâmetros de rugosidade do solo (RR) para cada parcela ao final de cada chuva simulada.

3. Resultados e Discussão

Os resultados obtidos em cada parcela foram submetidos à análise multifractal, visto a possibilidade de se determinar parâmetros que possam melhor caracterizar a microtopografia do solo em termos de diferenças espaciais e homogeneidade, possibilitando uma nova perspectiva de análise dos padrões verificados neste estudo.

O espectro multifractal representando a distribuição espacial da rugosidade é apresentado na Figura 1. A forma de $f(\alpha)$ indica claramente a presença de multifractalidade do sistema.

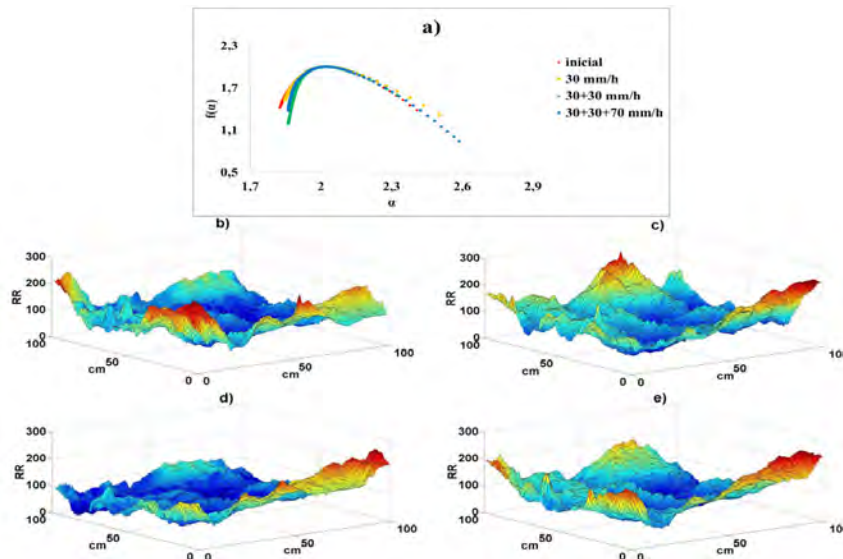


Figura 1. a) Espectro multifractal $f(\alpha)$ de uma parcela de solo com superfície lisa descrevendo o comportamento do sistema segundo a intensidade da chuva aplicada (b, c, d, e); e b) Microtopografias da mesma parcela em função das chuvas aplicadas.

Na Figura 2 pode-se verificar, em uma das parcelas com superfície rugosa, a ruptura na linearidade após as primeiras chuvas caracterizada pelo aumento no valor de Alpha em relação à condição inicial (antes da aplicação de chuva).

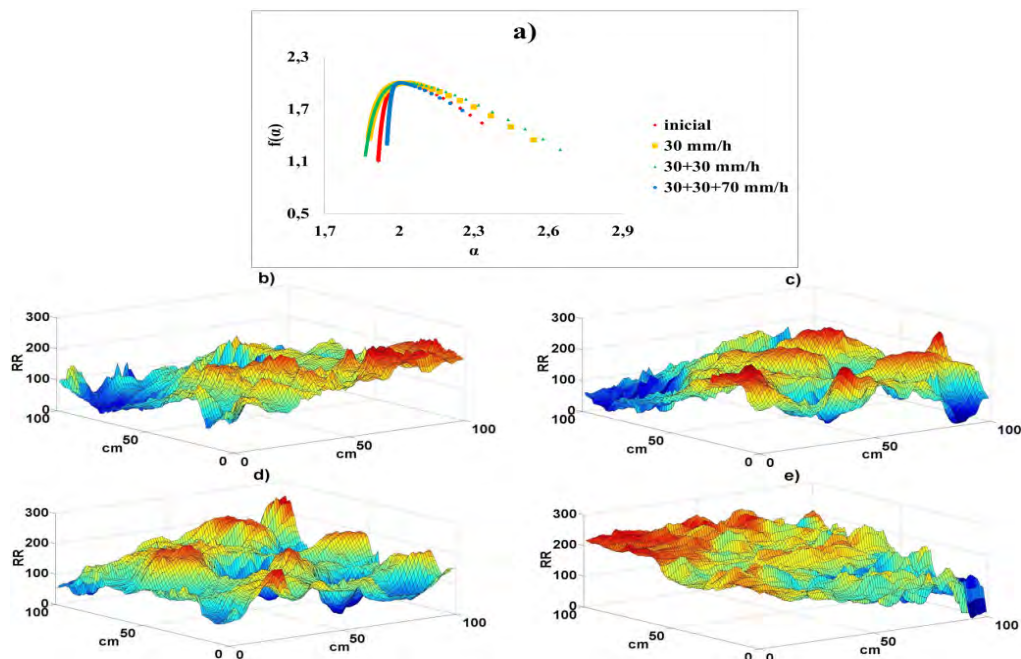


Figura 2. a) Espectro multifractal de uma das parcelas de solo com superfície rugosa descrevendo o comportamento do sistema segundo a intensidade das chuvas aplicadas (b, c, d, e); e b) Microtopografias da mesma parcela em função das chuvas aplicadas.

4. Conclusões

Os parâmetros multifractais analisados foram eficientes para descrever a complexidade da superfície do solo e o comportamento não-linear do sistema. O método de análise utilizado neste trabalho também demonstra potencial futuro para se definir um índice que melhor representa a rugosidade do solo, comparativamente ao índice clássico.

Referências

- ALLMARAS, R.R., R.E. BURWELL, W.E. LARSON, AND R.F. HOLT. Total porosity and random roughness of the interrow zone as influenced by tillage. USDA Conserv. Res. Rep. 7:1-14, 1966.
- BERTOL, I.; AMARAL, A.J.; VIDAL VÁZQUEZ, E.; PAZ GONZÁLEZ, A.; BARBOSA, F.T. Relações da rugosidade superficial do solo com o volume de chuva e com a estabilidade de agregados em água. R. Bras. Ci. Solo, v.30, p.543-553, 2006.
- BRAMORSKI, J. Avaliação da perda de solo e fertilizantes nitrogenados por erosão em áreas agrícolas: uma abordagem integrada e experimental dos fatores intervenientes no processo. (Tese de Doutorado). EESC USP. São Carlos, 2007. 219 p.
- BRAMORSKI, J.; DE MARIA, I. C.; LEMOS E SILVA, R.; CRESTANA, S. Relations between soil surface roughness, tortuosity, tillage treatments, rainfall intensity and soil and water losses from a red yellow latosol. R. Bras. Ci. Solo, 36:1291-1297, 2012.
- COGO, N.P.; MOLDENHAUER, W.C. & FOSTER, G.R. Effect of residue cover, tillage-induced roughness, and runoff velocity on size distribution of eroded soil aggregates. Soil Sci. Soc. Am. J., 47:1005-1008, 1983.
- COGO, N.P.; MOLDENHAUER, W.C. & FOSTER, G.R. Soil loss reductions from conservation tillage practices. Soil Sci. Soc. Am. Proc., 48:368-373, 1984.
- CURRENCE, H.D., AND W.G. LOVELY. The analysis of soil surface roughness. Trans. ASAE 13:710-714, 1970.
- DE MARIA, I.C.; STORINO, M. ; CASTRO, Orlando Melo de. Equipamento com sensor a laser para medida da rugosidade da superfície do solo. In: XXIX Congresso Brasileiro de Ciência do Solo, 2003, Ribeirão Preto. Solo: Alicerce dos Sistemas de Produção. Botucatu : UNESP. v. 1. 2003, p. 1-4.
- GOMES, J. A.; NEARING, M. A. Runoff and sediment losses from rough and smooth soil surfaces in a laboratory experiment, Catena 59, 253-266, 2005.
- LOMBARDI NETO, F.; CASTRO, O.M.; SILBA, I. R.; BERTONI, J. Simulador de chuva e sua aplicação em pesquisas de erosão do solo. O Agrônomo, Campinas, SP, 31:81-98, 1979.
- ONSTAD, C.A. Depressional storage on tilled soil surfaces. Transactions of the American Society of Agricultural Engineers, v.27, p.729-732, 1984.
- ROISIN, C. J. A multifractal approach for assessing the structural state of tilled soils, Soil Sci Soc. Am. J., 71, 15-25, 2007.
- VIDAL VASQUEZ, E., VIVAS MIRANDA, J.G. PAZ GONZÁLES, A. Characterizing anisotropy and heterogeneity of soil surface microtopography using fractal models. Ecolog. Model. 182, 337-353, 2005.
- VIDAL VÁSQUEZ, E.; GARCIA MORENO, R.; MIRANDA, J. G .V.; DÍAZ, M. C.; SAÁ REQUEJO, A; PAZ FERREIRO, and TARQUIS, A.M. Assessing soil surface roughness decay during simulated rainfall by multifractal analysis. Nonlin. Processes Geophys., 15, 457-468, 2008.



AValiação DO CARBONO TOTAL EM SOLOS DE CANA-DE-AÇÚCAR COM TRATAMENTO DE CINZA E TORTA DE FILTRO ATRAVÉS DA TÉCNICA DE LIBS

C.M. Carvalho¹, M. Campos², P.R. Villas-Bôas², C.H. dos Santos^{2,3}, J.E. Corá⁴, D.M.B.P. Milori²

- (1) Instituto de Física de São Carlos, IFSC/USP, Avenida Trabalhador São-Carlense, 400, 13566-590, São Carlos, SP, camilamc.mila@gmail.com
(2) Embrapa Instrumentação, Rua XV de Novembro, 1452, 13560-970, São Carlos, SP, marcelobtu@gmail.com, paulino.villas-boas@embrapa.br, debora.milori@embrapa.br
(3) Instituto de Química de São Carlos, IQSC/USP, Avenida Trabalhador São-Carlense, 400, 13560-970, São Carlos, SP, cleberhilario@gmail.com
(4) Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, FCAV/UNESP, Via de Acesso Prof. Carlos Donato Castellane, s/n, 14884-900, Jaboticabal, SP, cora@fcav.unesp.br

Resumo: Segundo o último relatório da ONU a população mundial aumentará em um bilhão em 12 anos e 33% em 2050. A crescente demanda por alimentos, fármacos, fibras e energia tem pressionado o aumento de produtividade do mundo com sustentabilidade. Composto um dos principais sistemas agroindustriais do Brasil e do mundo, a cadeia produtiva da cana-de-açúcar vem se adaptando a uma produção sem queima, e busca formas alternativas de gestão dos resíduos de forma sustentável. Recentemente as cinzas do bagaço de cana (CBC) e a torta de filtro – subprodutos agroindustriais da cana – têm sido usadas como aditivo agrícola para tratamento do solo, porém sem normatização quanto ao uso desses resíduos no solo. O objetivo deste trabalho é observar o efeito da adição de cinzas e torta de filtro no solo para o teor de carbono do solo por LIBS (*Laser Induced Breakdown Spectroscopy*) e por análise elementar (CHNS), queremos avaliar se o LIBS pode substituir o CHNS neste tipo de análise. Para essa finalidade, o CHNS é a técnica mais utilizada, apesar do alto custo analítico. Já o LIBS é uma técnica analítica emergente, rápida, barata, não destrutiva, que dispensa qualquer tipo de pré-tratamento químico da amostra, e há possibilidade de portabilidade para ser levada a campo. Nossos resultados mostram forte correlação entre as técnicas (com coeficiente de Pearson de $\rho=0,99$ na CBC e $\rho=0,96$ na torta). Observamos diferença estatística nas médias de C nos tratamentos de CBC com o LIBS e CHNS, portanto concluímos que o método LIBS é uma interessante alternativa para determinação do C total em amostras de solos.

Palavras-chave: Espectroscopia de Emissão Ótica Induzida por Laser, carbono, cana-de-açúcar, cinzas, torta de filtro.

TOTAL CARBON ASSESSMENT BY LIBS TO STUDY SUGARCANE SOILS UNDER FLY ASH AND FILTER CAKE TREATMENT

Abstract: According to the last ONU report, the world population will increase one billion in 12 years and 33% in 2050. The increasing demand for food, medicine, fiber and energy supply has been pushing the agricultural sector to optimize crop production with sustainability. Being one of the most important agro-industrial system, the sugarcane supply chain is adapting the production to Green harvest and seeking alternative waste management practices. Nowadays sugarcane wastes such as fly ash and the cake filter have been used as agricultural additive to soil treatment, without any standard regulation. The aim of this work is to observe the fly ash and cake filter disposal on soil for carbon teor using LIBS (*Laser Induced Breakdown Spectroscopy*) and Elemental Analysis (CHNS), seeking for answer if LIBS would be a good substitute for CHNS in that case. The Laser Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS) and the CHNS Elemental Analysis are used to evaluate the carbon amount of the samples. The CHNS is a standard technique for that measure, but with high analytic costs. The LIBS is an emerging method, it's quickly, cheap, not destructive and dispense any kind of chemical sample treatment. The LIBS is one analytical technique that can be deployed in the field. Our results show a strong correlation between the techniques (with fly ash Person's coefficient $\rho=0,99$ and $\rho=0,96$ to cake filter). We observed a statistical difference for the carbon measure with LIBS and CHNS according to fly ash treatment, therefore conclude that the LIBS method is an interesting alternative for the total C determination in soil.

Keywords: Laser Induced Breakdown Spectroscopy, carbon, sugarcane, fly ash, filter cake.

1. Introdução

Muitos estudos têm concluído que a conversão de florestas, savanas e pradarias em solos cultiváveis ou de pastagem tem diminuído o estoque de carbono em solos de regiões tropicais e subtropicais (DIECKOW et al., 2009), o que tem despertado preocupações quanto à perda da qualidade do solo e a sustentabilidade da produção agrícola (SANTOS et al., 2008). O impacto do manejo agrícola também está fortemente relacionado à emissão de gases do efeito estufa (GEE), sendo as práticas agrícolas e mudanças no uso da terra responsáveis por 40,9 % da emissão dos GEE (IPCC, 2013).

O solo é um dos maiores reservatórios de carbono da natureza, e pode atuar como fonte ou sumidouro de carbono para a atmosfera. De acordo com Lal (2004), a estratégia de sequestrar carbono para o solo é barata e ambientalmente favorável. O sequestro de carbono no solo acontece ao adotarmos sistemas de manejo que adicionam biomassa ao solo, ao produzirmos mínimos distúrbios, conservamos os reservatórios de água e a biodiversidade local, melhoramos a estrutura e reforçamos os mecanismos dos ciclos de nutrientes no solo (LAL, 2004). Porém há variados fatores controlando a razão de perda e acúmulo de C no solo, como a textura do solo (DIECKOW et al., 2009), mudança do microclima na superfície de solos manejados (HOUGHTON, 1990) e efeito *priming* (FONTAINE et al., 2007).

A adição de resíduos no solo é uma prática agrícola bem conhecida, e tem a finalidade de melhorar a qualidade do solo e a produção de alimentos, mas também tem sido usada como um meio de descarte de resíduos acumulados da atividade humana no meio urbano e rural. O descarte surge como uma possibilidade de reaproveitar a energia indisponível pelos vários segmentos da atividade antrópica e, desta forma, transformá-los em subprodutos através da capacidade cicladora do solo, proporcionada pela ampla diversidade de espécies microbianas e vias metabólicas (NAHAS, 1993).

Nesse contexto, a CBC (*fly ash*) e a torta de filtro vêm sendo utilizadas no tratamento do solo de cana comercial. As cinzas são formadas a partir da queima do bagaço de cana na cogeração de energia e tem sido largamente utilizada no Brasil. A torta de filtro é obtida nos filtros rotativos após extração da sacarose residual; sua composição depende da variedade da cana, do tipo de solo onde a cana foi plantada, da maturação da cana, do processo de clarificação do caldo, dentre outros (NARDIN, 2007). Porém atualmente não há critérios técnicos e uma normatização no setor quanto ao uso desses resíduos no solo.

A quantificação de carbono do solo em condições de campo é um desafio importante relacionado ao ciclo de carbono e às mudanças climáticas globais, o objetivo deste trabalho é empregar o LIBS para determinar o teor de carbono no solo com tratamento de CBC e torta de filtro, já que esta tecnologia apresenta vantagens quanto às análises, e tem a possibilidade de ser embarcada e levada a campo.

2. Materiais e Métodos

2.1. Descrição do experimento de campo

Experimento de um ano, conduzido no município de Itajobi-SP em Latossolo Vermelho-Amarelo, apresentando teor de argila de 20 g. kg⁻¹. Os tratamentos constituíram da aplicação no solo de doses (0, 5, 10, 20 e 40 Mg ha⁻¹ para base seca) de CBC e torta de filtro em cana-soca de 2º corte. A CBC foi aplicada em cobertura na linha da cultura. A torta foi distribuída superficialmente na entrelinha da cultura. As parcelas experimentais foram constituídas por oito linhas da cultura, de 15 metros de comprimento e 1,5 metros de espaçamento (15 x 12 metros), sendo cinco tratamentos e quatro repetições. Após a colheita da cana-de-açúcar foram coletadas seis subamostras de terra por parcela, com utilização de trado tipo holandês, para compor uma amostra composta por tratamento nas profundidades de 0-10 e 10-20 cm.

2.2 Medição do Carbono Total do Solo

Análise Elementar (CHNS)

É o método analítico mais utilizado para determinação dos elementos: nitrogênio, carbono, hidrogênio e enxofre em amostras de solo e Substâncias Húmicas.

A determinação de carbono do solo foi realizada em triplicata, utilizando 10 mg das amostras de solo inteiro, sem tratamento químico prévio. As medidas foram feitas em um analisador elementar da marca Perkin Elmer, modelo 2400, pertencente à Embrapa Instrumentação.

LIBS

Espectrometria de emissão ótica com plasma induzido por laser (LIBS) é uma técnica espectroanalítica baseada na observação da radiação emitida por átomos, íons e espécies moleculares em um microplasma formado pela interação entre amostra e pulsos de laser de alta energia. Usualmente utiliza-se LIBS para determinar a composição elementar de amostras, mas, se devidamente calibrada, pode ser usada para determinar a concentração dos elementos constituintes.

Nesse trabalho, para realizar as medidas de LIBS, as amostras de solo foram secas, peneiradas à 100 mesh e prensadas em forma de pastilhas de aproximadamente 0,5 g. Os espectros de emissão das amostras foram obtidos utilizando um sistema LIBS de bancada da “Ocean Optics”, modelo LIBS 2500 plus, pertencente à Embrapa

Instrumentação. O sistema é equipado com um laser de Nd:YAG pulsado (*Q-switched*) emitindo em 1064 nm com energia de pico de 50 mJ, duração de pulso de 20 ns, diâmetro do feixe do laser (*laser spot*) em torno de 0,5 mm e taxa de repetição de até 500 Hz; detector CCD (charge-coupled device) de 14336 pixels; sete espectrômetros cobrindo a faixa espectral de 190-980 nm e com resolução óptica em torno de 0,1 nm. O intervalo de tempo entre o pulso do laser e a aquisição do sinal do sistema, foi fixado em 2 ms. Para cada pastilha foram feitas 60 medidas, sendo que cada uma corresponde ao acúmulo de 2 tiros utilizando o laser com energia de 50 mJ. Cada medida foi feita em área diferente da pastilha (DA SILVA et al., 2008).

3. Resultados e Discussão

A figura 1 apresenta o espectro de uma amostra na faixa que compreende o pico do C I (193,04 nm), utilizado para a análise da concentração do carbono no solo. Porém nessa mesma região há interferência do pico do Al II. Realizamos a correção desse pico de carbono através do ajuste desses dois picos (CI+AlII e AlI) utilizando NICOLODELLI et. al. (2014).

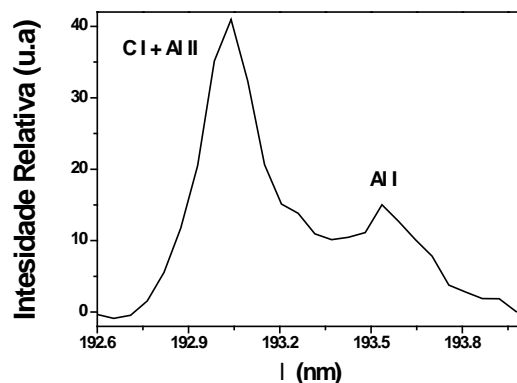


Figura 1. Região espectral próxima ao pico em $\lambda=193$ nm, onde há contribuição de C, Al II, e Al I.

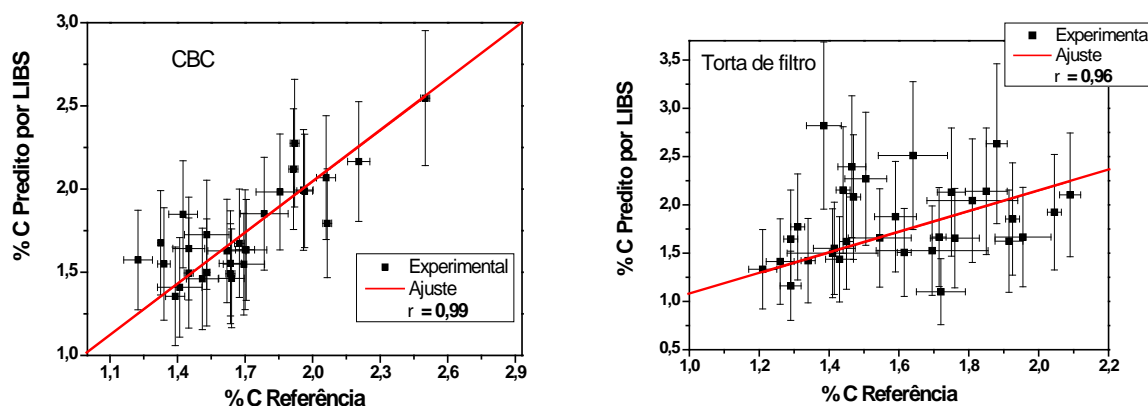


Figura 2. Correlação entre os teores de carbono de referência (CHNS) e os preditos por LIBS para a CBC e torta, com erro relativo dado pelas repetições de campo das amostras.

Após a correção, um quarto das amostras foi separado para construir o modelo de calibração da área do CI obtida pelo LIBS com as concentrações determinadas pelo CHNS, conforme proposto em (NICOLODELLI et. al., 2014). A partir desse modelo, foi determinada a concentração de carbono predita pela técnica LIBS para as demais amostras. A Figura 2 apresenta a comparação da concentração predita pelo LIBS com o valor obtido pelo CHNS e o coeficiente de correlação de Pearson (ρ).

Figura 2. Correlação entre os teores de carbono de referência (CHNS) e os preditos por LIBS para a CBC e torta, com erro relativo dado pelas repetições de campo das amostras.

Os resultados apresentados na Figura 2 indicam uma forte correlação entre as técnicas ($\rho > 0,96$). Através da Figura 2 de CBC, podemos perceber que em concentrações mais altas de carbono ($> 1,8\%$), a correlação entre as técnicas é bem melhor que para concentrações mais baixas. Isso se deve ao fato da relação sinal ruído do LIBS ser menor nessas regiões, devido a mais alta intensidade do sinal de C.

3.1. Comparação dos tratamentos

A Tabela 1 apresenta a concentração de carbono do CHNS e predita pelo LIBS para as diferentes profundidades e doses de CBC. Os solos com a dosagem de 40 Mg ha^{-1} na profundidade de 0 a 10 cm foram os que

tiveram os melhores resultados de carbono no solo, com diferença estatística nas médias de C em relação a dose 0. Na torta não houve diferença estatística relevante para o C médio.

Tabela 1. C(%) medido no CHNS e LIBS nos tratamento de CBC nas profundidades de 0 a 10 cm e 10 a 20 cm.

Doses (Mg ha ⁻¹)	CHNS 0a10 (%C)	CHNS 10a20 (%C)	LIBS 0a10 (%C)	LIBS 10a20 (%C)
0	1,5 ± 0,2	1,4 ± 0,1	1,6 ± 0,3	1,7 ± 0,1
5	1,5 ± 0,4	1,5 ± 0,1	1,5 ± 0,1	1,5 ± 0,1
10	1,7 ± 0,3	1,7 ± 0,2	1,8 ± 0,3	1,6 ± 0,3
20	1,7 ± 0,04	1,7 ± 0,4	1,7 ± 0,04	1,7 ± 0,3
40	2,2 ± 0,3	1,9 ± 0,6	2,3 ± 0,2	2 ± 0,5

4. Conclusões

Embora o erro médio de predição foi da ordem 19% para a CBC e 34% para a torta, o método LIBS se mostrou uma interessante alternativa para determinação do carbono total em amostras de solos. As amostras que obtiveram os melhores resultados de estoque de carbono com diferença significativa no tratamento comparado a dosagem nula foi a CBC (cinzas) de profundidade de 0 a 10 cm com dosagens de 40 Mg ha⁻¹, com as técnicas LIBS e CHNS observando o mesmo comportamento para o sequestro de carbono no solo. Não vimos diferença significativa na torta de filtro.

Agradecimentos

Agradecemos ao CNPq (projetos nº 403405/2013 e 479994/2013-7), à Fapesp (CEPOF - projeto nº 2013/07276-1) e à Embrapa (projetos 03.11.09.013.00.00 e 04.11.10.004.00.06.02) pelo apoio financeiro. Também agradecemos a Michelle Horta pelo desenvolvimento do software utilizado no tratamento do espectro LIBS. A Capes e IFSC pela bolsa de doutorado concedida.

Referências

- DIECKOW, J.; BAYER, A. C.; CONCEIÇÃO, P. C.; ZANATTA, J. A.; MARTIN-NETO, L. MILORI, D. M. B. P.; SALTON, J. C.; MACEDO, M. M.; MIELNICZUK, J.; HERNANI, L. C. Land use, tillage, texture and organic matter stock and composition in tropical and subtropical Brazilian soils. *European Journal of Soil Science*, v. 60, n. 2, p. 240-249, 2009.
- FONTAINE, S.; BAROT, S.; BARRÉ, P.; MARY, B.; RUMPEL, C. Stability of organic carbon in deep soil layers controlled by fresh carbon supply. *Nature*. 2007. 450 p.
- GALDOS, M. V.; CERRI, C. C.; CERRI, C. E. P. Soil carbon stocks under burned and unburned sugarcane in Brazil. *Geoderma*, v. 153. 2009. 347-352 p.
- HOUGHTON, J. T.; JENKINS, C. W.; EPHRAUMS, J. J. *Climate Change: The IPCC Scientific Assessment*. Cambridge : Cambridge University Press, 1990.
- LAL, R. Soil carbon sequestration impacts on global climate change and food security. *Science*. 2004. 304: 1623-1627 p.
- NAHAS, E. A.; A produtividade das culturas e a preservação do ambiente pelo uso de resíduos agrícolas. In: GIANELLO, C.; VIDOR, C.; MIELNICZUK, J.; KLAMT, E. *Produzir sem degradar*. Porto Alegre, UFRGS. Departamento de Solos, 1993. 111-140 p. Conferências do XXIII Congresso Brasileiro de Ciências do Solo.
- NARDIN, R. R. Torta-de-filtro aplicada em argissolo e seus efeitos agrônômicos em duas variedades de cana-de-açúcar colhidas em duas épocas. 2007. 39 f. Dissertação (Mestrado em Agronomia) – Instituto Agronômico, Campinas. 2007.
- NICOLODELLI, G.; MARANGONI, B.; CABRAL, J.; VILLAS-BÔAS, P. R.; SENESI, G.; SANTOS, C. H.; ROMANO, R.; SEGNINI, A.; LUCAS, Y.; MONTES, C. R.; MILORI, D. M. B. P. Quantification of total carbon in soil using laser-induced breakdown spectroscopy: a method to correct interference lines. *Applied Optics*, v. 53. 2014. 2170-2176 p.
- SANTOS, G. A.; SILVA, L. S.; CANELLAS, L. P.; CAMARGO, F. A. O. *Fundamentos da matéria orgânica do solo : ecossistemas tropicais & subtropicais*. 2. ed. rev. e atual. Porto Alegre: Metropole, 2008. 654 p.



MODELAGEM PARA OTIMIZAÇÃO DA FERTILIZAÇÃO E CALAGEM NA CULTURA DE CANA-DE-AÇÚCAR

F.C. da Silva¹, F.J. Freire², V.H. Alvarez-Venegas³, A. de Castro¹, A. de S. Nakamoto¹

- (1) Embrapa Informática Agropecuária, Avenida Andre Tosello, 209, 13083-886 Campinas, SP, fabio.silva@embrapa.br, alexandre.castro@embrapa.br e andredesouza13@gmail.com.
(2) Departamento de Agronomia – UFRPE e Fundação Joaquim Nabuco, Rua Dom Manoel de Medeiros, s/n, 52171-900, Recife, PE, fernando.freire@fundaj.gov.br .
(3) Departamento de Solos e , UFV, Avenida Peter Henry Rolfs, s/n, 36570-000, Viçosa, vhav@ufv.br.

Resumo: A disponibilidade de informações necessárias para modelar a demanda de certos nutrientes que se espera da produtividade permite o desenvolvimento de um sistema para o cálculo do balanço nutricional e recomendação de corretivos e fertilizantes para a cana. O equilíbrio entre o que é necessário (aplicando a planta), e que podem estar disponíveis (fonte terra) é a base para o desenvolvimento do sistema. O cálculo do balanço de nutrientes indica a necessidade, ou não, bem como a aplicação de calcário e fertilizantes.

Palavras-chave: balanço nutricional, modelo, cana.

MODELING FOR OPTIMIZATION OF FERTILIZATION AND LIMING IN THE SUGARCANE CULTURE

Abstract: The structuring of the information needed to model the demand for certain nutrients expected productivity allows developing a system for calculating the Nutritional Balance and Recommendation of lime and fertilizers for the cultivation of sugarcane. The balance between what you will need (requirement of the plant) and what can be made available (supply ground) is the basis for development of system. The calculation of nutrient balance will indicate the need, or not, the application of lime and fertilizers.

Keywords: nutritional balance model, sugarcane.

1. Introdução

As recomendações de adubação praticadas no país baseiam-se, essencialmente, em curvas de resposta, em que nutrientes são aplicados em doses crescentes e seus efeitos observados no incremento da produção, sendo tais calibrações regionalizadas e para determinados tipos de solo. Tais métodos de pesquisa geram tabelas de recomendação que, embora com razoável acerto em suas indicações, apresentam evidente empirismo ou subjetivismo em sua constituição. Assim, uma simples comparação entre tabelas de distintos estados brasileiros mostra diferentes recomendações para condições semelhantes de solo e de cultivo, e a mesma recomendação para diferentes solos, ou seja, há um erro por desconsiderar tais fatores. Particularmente, no caso da cultura da cana-de-açúcar, em que os fertilizantes são responsáveis por 20 a 25 % do custo de produção, as tabelas apresentam muita variação nas recomendações, tanto para cana planta como para cana soca, o que coloca a cana-de-açúcar como consumidora de 16,3 % de fertilizantes no Brasil (Ramos, 1999, Embrapa, 2009). É necessário o desenvolvimento de um modelo menos empírico que permita diferenciar a necessidade da cultura, de acordo com a produtividade desejada e o potencial de suprimento do solo, de tal forma que a adição de nutrientes seja oriunda fundamentalmente do balanço nutricional. O conhecimento desse balanço permitirá ajustes para a obtenção de recomendações mais adequadas, podendo, inclusive, chegar a uma redução na quantidade de fertilizantes a utilizar, ou também podendo especificar a falta de um nutriente. O ajuste de modelos mecanísticos de abrangência mais generalizada pode tornar-se uma ferramenta eficaz para recomendações criteriosas e de maior precisão de fertilizantes para a cultura da cana-de-açúcar, possibilitando a transferência de tecnologia para produtores, em especial que utilizam de ambientes de produção específicos e de agricultura de precisão.

Neste trabalho é apresentado um sistema que tem como objetivos sistematizar informações de características físicas, químicas e físico-químicas dos principais solos cultivados com cana-de-açúcar no Brasil para simular seus efeitos no balanço nutricional e na produtividade da cana-de-açúcar, e, desta forma, desenvolvendo uma modelagem para fins de sistema informatizado para cálculo do balanço nutricional e para recomendação de corretivos e fertilizantes para a cana-de-açúcar, a qual certamente pode contribuir para formação e reforma de canaviais equilibradamente nutridos e potencialmente mais produtivos.

2. Materiais e Métodos

A lógica do sistema de cálculo se baseia na diferenciação da necessidade da cultura, de acordo com a produtividade desejada e o potencial de suprimento do solo, de tal forma que a adição de nutrientes seja oriunda fundamentalmente do balanço nutricional (Figura 1).

2.1. Desenvolvimento da metodologia

2.1.1. Requerimento de Nutrientes pela Planta

Para obtermos a quantidade exigida de nutrientes pela cana, a necessidade e a eficiência na utilização do nutriente pela cultura, devem ser considerados e calculados os fatores abaixo:

- *CUB* (Coeficiente de utilização biológica). Por meio do CUB pode-se calcular a eficiência nutricional da planta, que pode ser expressa por kg de matéria seca produzida por kg de nutriente acumulado.

- *P-rem* (fósforo remanescente). Para este modelo adotou-se a relação entre o P-rem e teor de argila, mas aplica-se apenas para P, S e Zn.

- *Taxa de recuperação da planta*. A taxa de recuperação é a quantidade de nutriente que a planta recupera em relação à quantidade aplicada na fertilização. Por meio da taxa de recuperação é possível calcular as doses que devem ser aplicadas ao solo para satisfazer a demanda nutricional da planta.

- *Demanda nutricional*. A demanda nutricional (D) pode ser expressa pela razão entre PDE (produtividade esperada) e CUB (coeficiente de utilização biológica). Demanda nutricional é a quantidade de nutrientes necessárias para a formação da planta, no caso da cana a formação de colmos, folhas e raízes. Por meio das equações geradas podemos estabelecer a quantidade requerida de cada nutriente.

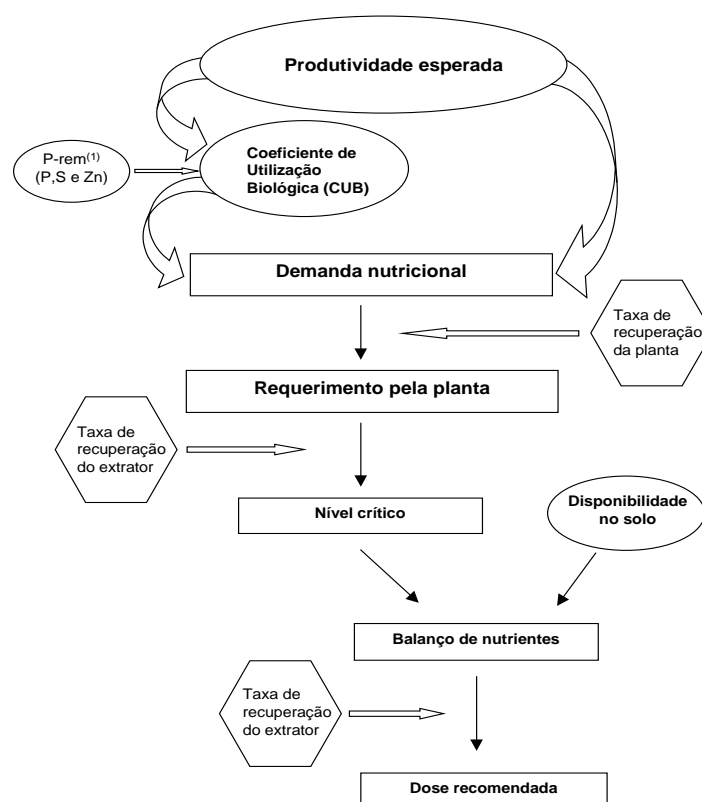


Figura 1. Fluxograma lógico de sistema de recomendação de adubação e calagem em cana-de-açúcar.

2.1.2. Subsistema solo

O subsistema solo é estruturado pelos componentes abaixo:

- *Taxa de recuperação do extrator*

A taxa de recuperação do extrator é fundamental para a credibilidade da análise de solo, pois tem como função conhecer o extrator e a razão solo/extrator, seja a solução de Mehlich-1 ou a resina trocadora de íons (Figura 2), podem extrair de nutriente na análise de solo em função com a quantidade do nutriente aplicado. O efeito residual do P extraído por solução de Mehlich-1 ou a resina trocadora de íons foram:

(1) Mehlich-1: $ER = \{[0,05 + 0,0058 (P-rem)] D\} e^{-[0,000513637 + 0,0000284091 ** (P-rem)] t}$

(2) Resina: $ER = [0,3572 D] e^{-kt}$

- *Nível crítico*: Equivale a mínima concentração necessária de determinado nutriente para alcançar o crescimento máximo ou para máximo percentual de açúcar no caso da cana-de-açúcar, entretanto este nível torna-se variável entre plantas e solo, e também sobre influência dos tratos culturais realizados, como: calagem, quantidade de nutrientes aplicados, entre outros.

- *Disponibilidade no solo*: obtido para disponibilidade de determinado nutriente no solo é necessária a análise de solo utilizando um extrator, para este modelo adotou-se como extrator o Mehlich-1 e resina trocadora de íons (Embrapa, 2009). Para o caso de P, S e Zn disponível em soluções extratoras ácidas devem ser considerados a capacidade tampão dos fosfatos no solo (P-remanescente) e a textura do solo, como utilizado no Estado de Minas Gerais (Silva, 1998).

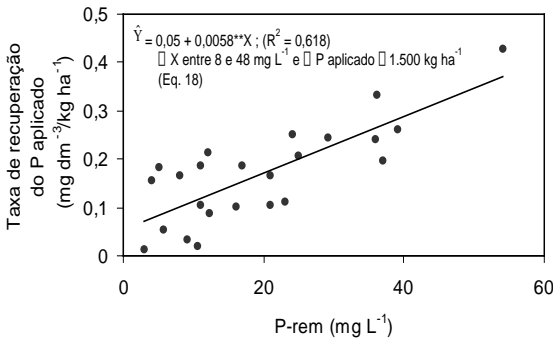


Figura 2. Relações entre quantidade P- recuperadas nos colmos de cana e a disponibilidade de P em solos.

Balanco de nutrientes. Tais componentes são indispensáveis para os cálculos e através destes podemos diferenciar e adequar o sistema mais precisamente de acordo com o solo.

3. Resultados e Discussão

3.1. Quantidade de nutriente para sustentabilidade do solo

Observou-se que as doses recomendáveis de nutrientes para satisfazer a demanda de determinadas produtividades, sejam acrescidas de doses suplementares que proporcionem sustentabilidade ao cultivo, de forma que evite a gradual exaustão do solo. As doses recomendadas são também quantificadas, temos que a quantidade demandada para determinada produtividade é igual a dose suplementar, ou seja, a mesma quantidade de nutriente extraído do solo deve ser repostado para que o cultivo seja sustentável. Na Tabela 1, são apresentados os resultados de modelagem da demanda por fósforo em função da produtividade e do poder tampão de fosfato do solo.

Tabela 1. Resultados de modelagem de demanda por fósforo em função da produtividade e do poder tampão de fosfato do solo.

Componente		Equação
Cana planta		
Colmo	$\hat{Y} = 3.393,44 - 36,9102^{**} X - 41,5718^{**} Z + 0,1327^{**} Z^2 + 0,3808^{**} XZ$	$R^2 = 0,999^{**}$
Folha	$\hat{Y} = 2.066,46 - 25,3250^{**} X - 25,7776^{**} Z + 0,0901^{**} Z^2 + 0,2611^{**} XZ$	$R^2 = 0,998^{**}$
Raiz	$\hat{Y} = 3.572,94 - 46,6764^{**} Z + 0,1983^{**} Z^2$	$R^2 = 0,988^{**}$
Cana soca		
Colmo	$\hat{Y} = 1.561,38 - 11,4924^{**} X + 0,01730 X^2 - 19,4638^{**} Z + 0,0684^{**} Z^2 + 0,1134^{**} XZ$	$R^2 = 0,997^{**}$
Folha	$\hat{Y} = 1.462,37 - 27,0474^{**} X - 18,2272^{**} Z + 0,0635^{**} Z^2 + 0,2787^{**} XZ$	$R^2 = 0,998^{**}$
Ressoca		
Colmo	$\hat{Y} = 1.563,80 - 10,8800^{**} X - 19,9378^{**} Z + 0,0775^{**} Z^2 + 0,1084^{**} XZ$	$R^2 = 0,997^{**}$
Folha	$\hat{Y} = 1.466,22 - 26,9710^{**} X - 18,6351^{**} Z + 0,0723^{**} Z^2 + 0,2746^{**} XZ$	$R^2 = 0,999^{**}$

3.2. Calibrações de CUB

Para chegar até o valor do CUB se faz necessário saber o quanto de nutrientes a planta absorveu da quantidade aplicada em relação a sua produtividade (TCH). (MENDES, 2006) Como exemplo, baseado na exportação pelo colmo de cana-de-açúcar, tem-se na figura abaixo a calibração do CUB de K (Figura 3, Tabela 2), mas ob-

servou-se que os dados de exportação de nutrientes em cultura de cana de açúcar são modificados para potássio, o que requer mais estudos.

Tabela 2. Regressões dos coeficientes de utilização biológica (CUB) de macronutrientes da matéria seca para colmos da cana planta.

Nutriente	Modelo	R ² , validade do modelo.
N	$y = 55,199e^{0,0076x}$	R ² = 0,8712**, 25 a 200 TCH
P	$y = 279,43e^{-0,041x}$	R ² = 0,7702*, 25 a 200 TCH
K	$y = 81,596e^{0,0015x}$	R ² = 0,8309*, 25 a 200 TCH
Ca	$y = 86,389 + 0,5528x$	R ² = 0,9674**, 25 a 200 TCH
Mg	$y = 75,657 + 1,7962x$	R ² = 0,9543**, 25 a 200 TCH

Todavia, a calibração pode ser realizada pela composição de folhas +3 aos quatro meses em relação à produtividade com melhor precisão e exatidão do modelo de balanço.

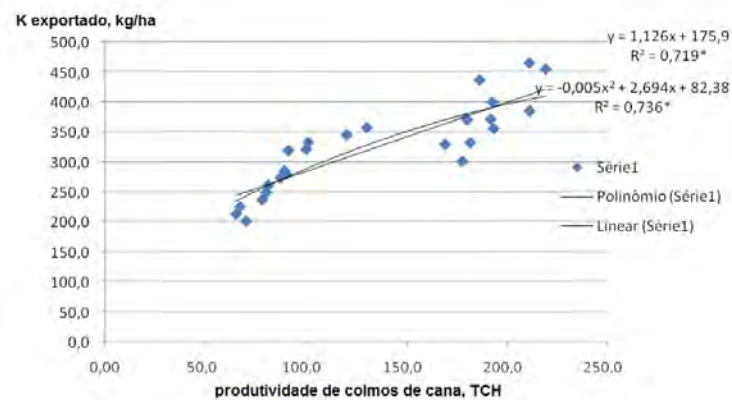


Figura 3. Relação entre exportação de potássio (kg/ha) e a produtividade de colmos (TCH).

4. Conclusões

Conclui-se que o desenvolvimento de sistemas baseados no balanço nutricional é uma ferramenta eficiente para a recomendação da adubação para cana-de-açúcar, com potencial de associar ambientes de produção específicos à agricultura de precisão, com a vantagem de variação contínua das recomendações com a produtividade estimada e características do solo. No entanto, o SIRCA pode ser melhorado a partir de dados coletados em pesquisas, principalmente relacionadas à taxa de recuperação, pela planta, de nutrientes aplicados ao solo, variação de CUB de P, S e Zn com o P-resina e o P-remanescente, relação entre dose de P aplicada a lanço e no sulco e, quanto aos micronutrientes, dados estes que relacionam todas as variáveis consideradas neste estudo.

Referências

EMBRAPA (2009). Manual de análises químicas de solos, plantas e fertilizantes / editor técnico, Fábio Cesar da Silva. - 2. ed. rev. ampl. - Brasília, DF: Embrapa Informação Tecnológica. 627 p.

MENDES, L, C (2006). “Eficiência nutricional nos cultivares de cana-de-açúcar”, <http://www.tede.ufv.br/tesesimplificado/tde_arquivos/18/TDE-2006-12-13T150312Z-160/Publico/texto%20completo.pdf>, Viçosa, Setembro.

RAMOS, P. (1999). “Situação atual, problemas e perspectivas da agroindústria canavieira de São Paulo”. Informações econômicas, 29:9-24.

SILVA, C, R. E SOUZA, Z, M. (1998). “Eficiência do uso de nutrientes em solos ácidos: manejo de nutrientes e uso pelas plantas”, <<http://www.agr.feis.unesp.br/acido.htm>>, Ilha Solteira, Abril.



MONITORAMENTO DA CINÉTICA DE REAÇÃO EM RESINAS FOTOPOLIMERIZÁVEIS PELA TÉCNICA FOTOACÚSTICA

W. L. B. Melo¹

(1) Embrapa Instrumentação, Rua XV de Novembro, 1452, 13560-790, São Carlos, SP,
washington.melo@embrapa.br

Resumo: Aplicou-se a técnica fotoacústica para monitorar o processo de polimerização de resinas fotossensíveis. Quatro resinas comerciais de diferentes fabricantes, ApH, Z100, Fill Magic e Charisma, foram analisadas com relação aos tempos de polimerização, na região do visível de 460 a 480 nm. Uma modelagem física para o fenômeno foi proposta onde se definiu uma relação de tempos de geração, t_1 , e de estabilização, t_2 , durante o processo de cura. Observou-se que algumas resinas requerem mais potência luminosa para se polimerizarem do que outras. A soma dos tempos t_1 e t_2 para cada amostra são aproximadamente iguais àqueles valores indicados pelos fabricantes dos produtos.

Palavras-chave: fotoacústica, polímeros, resinas, fotopolimerização, cinéticas.

MONITORING OF THE REACTION KINETICS IN PHOTOPOLYMERIZABLE RESINS BY PHOTO-ACOUSTIC TECHNIQUE

Abstract: The photoacoustic technique was applied for monitoring the photosensible resins polymerization process. Four commercial resins, ApH, Z100, Fill Magic and Charisma, were analysed with respect to the polymerization times in visible range, 460 to 480 nm. A physic method was proposed for the phenomenon in which one defines the terms, generation time, t_1 , and settling time, t_2 , during the curing process. It was observed that some resins require higher light intensity than others for polymerization. The sum of the times, t_1 and t_2 , for each sample is approximately to that indicated by the product manufacturer.

Keywords: photoacoustic, polymer, resins, photopolymerization, kinetics.

1. Introdução

A técnica de espectroscopia fotoacústica (PAS) é baseada no efeito fotoacústico que ocorre quando uma amostra absorve a luz modulada e a converte em calor. Este calor aquece o gás na superfície da amostra, gerando uma onda de pressão detectada por um microfone dentro da câmara fotoacústica (ROSENCWAIG, A. et al. 1976, MELO, W. L. B. et al., 1995; LEITE, N. F. et al., 1987).

Dentre os processos de polimerização, a fotopolimerização pode ser controlada com precisão quando a geração de radicais estiver sob controle da intensidade da luz. Luz de curto comprimento de onda pode iniciar a polimerização diretamente, mas costumeiramente se usa um iniciador fotoquímico que se decompõe em radicais livres (BILLMEYER JUNIOR, F. W., 1984; RUBBI, E. et al. 1993). Neste trabalho, usa-se a técnica fotoacústica (PA) para monitorar a cinética de reação de quatro resinas fotopolimerizáveis comerciais usadas em tratamentos dentários. Pretende-se determinar os diferentes tempos de cura sob iluminação e a maneira de como estas resinas respondem durante o processo.

2. Materiais e Métodos

As resinas usadas neste trabalho foram: i) resina ApH(Dentsply), composta por (Bis-GMA)-bisfenol-glicildimetacrilato, uretano modificado, boro silicato de alumínio e bário silanizados, sílica pirolítica silanizada, canforoquinona, n-metil dietanolamina, hidroxitolueno butilato, corantes minerais; ii) resina Z100(3M) composta por (Bis-GMA), (TEGMA) - trietilenoglicoldimetacrilato e Zircônia/Sílica. Tamanho de partículas <4,5 micrômetros, carga de Zircônia/Sílica, representa 71% em volume; iii) resina Fill Magic(Vigodent) composta por BisGMA, BisSEMA, TEGMA, sílica pirogênica silanizada, silicato de bário e alumínio. Partículas finas com tamanho médio de 0,5 micrômetros, representa 78% em peso; iv) resina Charisma(Kulzer) composta por isopropilideno-bis-[2(3)-hidroxi-3(2)-(4-fenoxi)propilmetacrilato]; 3,6-dioxaoctametilendimetacrilato; vidro de silicato de bário e alumínio (0,02-2 μ m), dióxido de silício (0,02-0,07 μ m) silanizado com (3-metacrililoiloxipropil)-trimetoxisilano, contém 60% em volume de carga inorgânica.

Usou-se o espectrômetro PA do Laboratório de Fototérmica da Embrapa Instrumentação (LabFEI) para as medições. A Figura 1A mostra um esboço do espectrômetro PA, constituído de: fonte de luz Xenônio de 150 W (ORIEL); monocromador de 1/8m (ORIEL); obturador; modulador mecânico ou *chopper* (ORIEL); lentes e espelho; amplificador *Lock-in* RS530 (Stanford Research); computador compatível IBM com um programa de controle e de aquisição de dados desenvolvido no LabFEI; a câmara fotoacústica (ver Figura 1B). As condições de medição foram: fendas do monocromador de 3mm; frequência de modulação da luz de 10Hz; espessura da amostra de 1,5mm; constante de tempo do *lock-in* em 100 ms; constante de tempo do programa de aquisição de dados em 300 ms; comprimentos de onda de luz de 460 a 480 nm. Após a primeira medição, uma outra era logo realizada para dar melhor visibilidade ao processo.

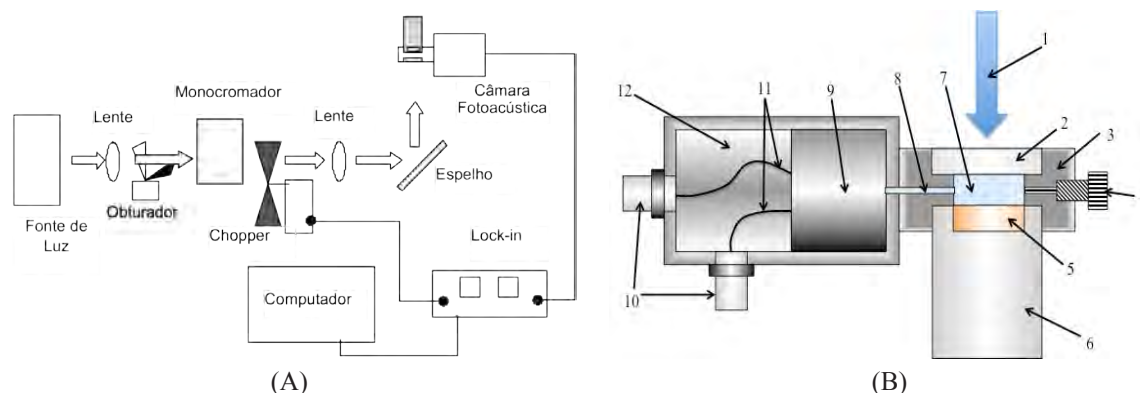


Figura 1. (A) Esquema em bloco do espectrômetro fototérmico da Embrapa Instrumentação. Fonte de luz; obturador; monocromador; modulador mecânico de luz ou *chopper*; lentes e espelho; câmara PA; amplificador *Lock-in*; computador. (B) - Detalhe da câmara PA. (1) Feixe de Luz, (2) Janela transparente de vidro BK7, (3) Corpo da câmara feita em alumínio, (4) Válvula de descompressão, (5) Amostra, (6) Suporte de amostra, (7) Ar, (8) Duto de ar, (9) Microfone, (10) Conectores BNC para alimentação e saída do sinal elétrico, (11) fios elétricos, (12) alojamento do microfone.

3. Resultados e Discussão

3.1. Modelo para cinética de reação fotoacústica de resinas fotopolimerizáveis

No método PA desenvolvido para esta cinética de reação, considerou-se dois fenômenos ocorrendo em momentos distintos: 1) ao iluminar a amostra, que o sinal PA decaiu a um valor mínimo. Chamou-se a este efeito de tempo de geração, t_1 , onde a energia luminosa é usada para a formação de radicais; 2) após este sinal PA mínimo ser atingido, este torna a crescer tendendo a estabilização, isto, denominou-se de o tempo de estabilização, t_2 , onde os novos compostos formados absorvem energia da luz e a converte em calor, contribuindo para o sinal PA. De acordo com a teoria fotoacústica para sólidos (ROSENCWAIG, A. et al. 1976), uma substância opaca, porém termicamente espessa, o sinal PA dependerá diretamente do coeficiente de absorção de luz, β , e do comprimento de difusão térmica da amostra, μ . Considerando que μ seja constante, já que a frequência de modulação é constante e que a difusividade não varie significativamente, então, a variação do sinal PA no tempo dependerá de $\beta(t)$. No momento 1, o coeficiente de absorção, β_1 , depende da concentração do componente fotoreativo ou iniciador fotoquímico, então, tem-se que:

$$\beta_1(t) = \beta_0 e^{-t/t_1} \quad (1)$$

Também, o sinal PA é sensível a este decaimento. No momento 2, a concentração do novo composto formado depende da probabilidade da formação da ligação química, logo, a quantidade de novas moléculas formadas é dada por:

$$\Delta p(t) = (p_0 - p(t)) = p_0(1 - e^{-t/t_2}) \quad (2)$$

O coeficiente de absorção, $\beta_2(t)$ desta amostra cresce, e o sinal PA acompanha esse crescimento. Portanto, $\beta_2(t)$ será dado por:

$$\beta_2(t) = \beta_2(1 - e^{-t/t_2}) \quad (3)$$

Desta forma, tem-se que a amplitude do sinal fotoacústico será proporcional a:

$$A(t) = (A_1 e^{-t/t_1} + A_2(1 - e^{-t/t_2})) \quad (4)$$

Neste modelo não se levou em consideração a energia exotérmica que pode ocorrer durante o processo de polimerização. Esta contribuição poderá influenciar no sinal PA já que ocorre como função do tempo de formação do compósito.

3.2. Aplicação do modelo aos dados experimentais

Ajustando a equação 4 aos dados experimentais foram encontrados os tempos parciais t_1 e t_2 , como constantes de tempos das reações. Os resultados dos ajustes estão nas legendas internas às Figuras 2A a 2D. As curvas experimentais foram normalizadas pelos pesos de cada amostra com a finalidade de compensar diferenças de volumes. A Figura 2A mostra a curva de cinética PA obtida da resina ApH. As cinéticas PA em 470nm e 480nm deram os mesmos comportamentos. As constantes de tempo foram praticamente as mesmas. A soma das duas constantes de tempo, t_1 e t_2 , resulta no valor em torno de 20s, que coincide com o dado do fabricante. A Figura 2B mostra a curva para a resina Z100. Seu comportamento é mais pronunciado do que a anterior, indicando uma eficiência maior na utilização da energia luminosa. Obteve-se curvas semelhantes com iluminação em 470 e 480 nm. A soma de t_1 e t_2 é cerca de 38 segundos, enquanto o fabricante informa o tempo de cura de 40 segundos. A Figura 2C mostra a cinética PA da amostra Fill Magic, obtido no comprimento de onda de 460 nm. Observou-se perturbações no sinal PA ocorridas nas medições em 470nm e diminuía com o passar do tempo. Acredita-se que estas perturbações sejam causadas por geração gasosa e liberada no interior da câmara PA após alguns segundos do início do processo de cura. A soma de t_1 e t_2 , obtidos em todos os ajustes deste produto, está entre 35 a 44 segundos tanto em 460nm como 470 nm. O tempo informado pelo fabricante é de 40 segundos para uma espessura de 1 a 2 mm. A Figura 2D mostra uma curva de cinética de reação fotoacústica para a resina Charisma de Kulzer (origem Alemã). Esta curva foi obtida em 460 nm. Outras curvas de cinética para amostras iluminadas em 470 e 480 nm apresentaram comportamentos similares. Pode-se observar que esta curva apresenta um vale pronunciado próximo de 20 segundos como na maioria das resinas, isto caracterizando uma eficiência no uso da luz para polimerização. A soma de t_1 com t_2 ficou em torno de 40 segundos o qual é o valor apresentado pelo fabricante.

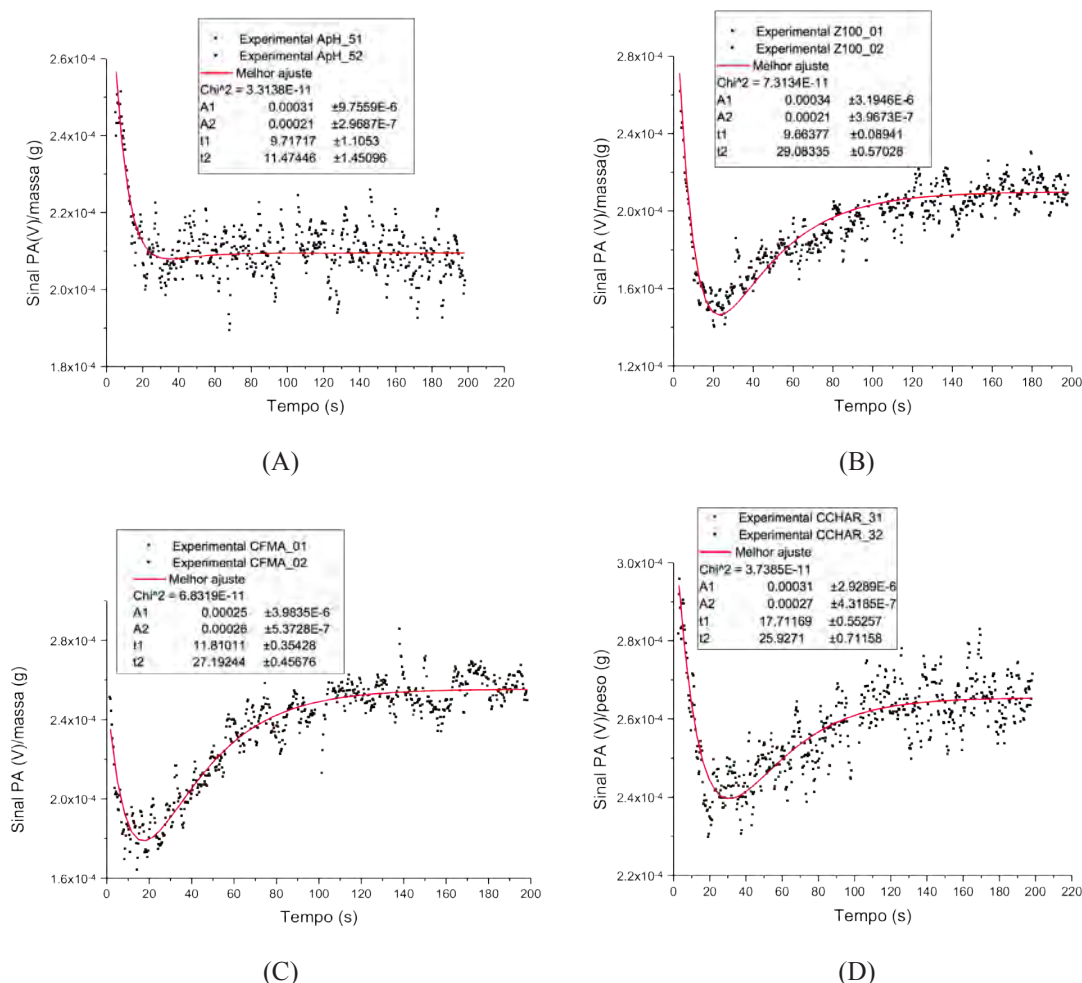


Figura 2. (A) - Amplitude PA da resina ApH, em 460 nm. Linha contínua é o melhor ajuste. (B) - Amplitude PA da resina Z100, em 460 nm. Linha contínua é o melhor ajuste. (C) - Amplitude PA da resina Fill Magic, em 460nm. Linha contínua é o melhor ajuste. (D) - Amplitude PA da resina Charisma, em 460nm. Linha contínua é o melhor ajuste.

4. Conclusões

As amostras mostraram comportamentos diferenciados no tempo e na eficiência de polimerização. A baixa potência luminosa influencia significativamente neste processo, pois, observou-se que sempre havia resto de material não polimerizada em volta da pastilha endurecida após a cura, indicando que a polimerização ocorria de dentro para fora. Desenvolve-se um modelo teórico fotoacústico simples para explicar e determinar os tempos envolvidos no processo de cura. As somas das constantes de tempo deram aproximadamente os mesmos tempos indicados pelos fabricantes. Acredita-se que devido às diferenças entre ponto de mínimo e o nível de estabilização das curvas para as resinas ApH e Charisma serem menores em relação as demais, estes produtos geram calor durante a cura. Enquanto a resina Fill Magic gerou perturbações no sinal PA, sendo atribuído à geração gasosa liberada dentro da câmara PA.

Assim, foi demonstrado que a técnica fotoacústica possibilita a monitoração do processo de polimerização em materiais fotossensíveis.

Agradecimentos

O autor deseja agradecer à FAPESP pelo apoio financeiro na execução deste trabalho (Proc. 1996/11528-9) e a Embrapa pelo apoio institucional.

Referências

- BILLMEYER JUNIOR, F. W., Text Book of Polymer Science. John Wiley & Sons, Inc. 578p., 1984.
LEITE, N. F., CELLA, N.; VARGAS, H. – Photoacoustic measurement of thermal diffusivity of polymer foils, J. Appl. Phys. 61(8) p3025-3027, 1987.
MELO, W. L. B.; FARIA, R. M., Photoacoustic procedure for measuring thermal parameters of transparent solids, Appl. Phys. Lett. 67(26), p3893-3894, 1995
ROSENCWAIG, A; GERSHO, A; Theory of the photoacoustics effect with solids, J. Appl. Phys., 47, p64-69, 1976
RUBBI, E.; BAFFA, O.; VINHA, D.; DE CAMARGO THOMÉ, L. H., Rheological studies of photopolymerized dental composites, Dental Materials, 9, p361-364 (1993).



A CURVA DE DISTRIBUIÇÃO DE POROS OBTIDA PELA ANÁLISE DE IMAGENS TOMOGRÁFICAS

J.A.T. de Oliveira¹, C.M.P. Vaz², F.A.M. Cássaro¹

(1) Universidade Estadual de Ponta Grossa, UEPG, Avenida Carlos Cavalcanti, 4748, 84030-900, Ponta Grossa, PR, jossajato@gmail.com, fcassaro@uepg.br

(2) Embrapa Instrumentação, Rua XV de Novembro, 1452, 13560-790, São Carlos, SP, carlos.vaz@embrapa.br

Resumo: Características da retenção de água em um dado espaço poroso podem ser estudadas através da curva de retenção ou curva característica da água no solo (CR). Tal curva expressa a relação entre o potencial mátrico e a umidade do mesmo à base de massa ou volume, e serve para fornecer, de maneira indireta, uma estimativa da curva de distribuição de poros (CDP) de um meio poroso analisado. Essa estimativa pela derivada da CR, o qual dá origem à Função Capacidade de Água (FCA). A obtenção de uma CR pode ser muito demorada e trabalhosa, dependendo da distribuição granulométrica da amostra. Dessa forma, é desejável buscar uma alternativa para se obter a CR e subsequentemente a CDP. Nesse sentido, o principal objetivo deste trabalho foi o de adaptar metodologia para a construção da CDP via simulação computacional em imagens tomográficas. Para tal estudo, foram utilizadas amostras de areia e esferas de vidros com diferentes granulometrias para o levantamento das CRs por meio de um funil de Haines adaptado. Depois de serem obtidas, estas foram ajustadas através do modelo de van Genuchten e construídas as CDPs. Foram também obtidas as CDPs através da adaptação de um programa computacional que lança mão de informações das imagens tomográficas dessas amostras. As CDPs obtidas assim foram confrontadas e os resultados dos dois métodos revelaram boa concordância entre si.

Palavras-chave: curva de distribuição de poros, curva de retenção de água, imagens tomográficas, simulação computacional em imagens.

PORE DISTRIBUTION CURVE OBTAINED FROM TOMOGRAPHIC IMAGES ANALYSIS

Abstract: Soil water retention characteristics can be studied by the so-called soil-water characteristic curve (SWCC) or retention curve (WRC). Such curve expresses the relationship between matric potential and soil moisture based on mass or volume, and can provide, indirectly, an estimative of the pore-size distribution (PSD) curve of any porous system analyzed. This estimate is from the derivative of the RC, which gives to the Capacity Function of Water (FCA). The experimental determination of the RC can be very time consuming, depending on the granulometric distribution of the sample. Thus, the development of an alternative method for obtaining WRC, and then PSD, becomes desirable. In this context, this work aimed to create and adapt a methodology for construction of the PSD via computer simulation in tomography images. For the study, samples of sand and glass beads with different particle sizes were used for WRC achievement by means of a Haines' funnel. Once obtained, the WRCs were adjusted using the van Genuchten model and then were built the PSDs. PSDs were also achieved through adaptation of a computer software that makes use of information from tomographic images of these samples. These PSDs were confronted with each other and the results between the two methods showed good concordances.

Keywords: pore-size distribution curve, water retention curve, tomographic images, computer simulation.

1. Introdução

Informações sobre o comportamento da retenção da água num determinado sistema poroso, como, por exemplo, o solo, são de grande relevância para sua caracterização física e hídrica. Tal caracterização pode ser feita através do levantamento de curvas de retenção da água pelo solo (ou curvas características). Essa curva exprime a relação entre o potencial da água no solo (dado em termos de um potencial mátrico) e o seu grau de umidade (expresso a base de massa ou volume de solo) (GIMENES, 2012).

A construção/levantamento se faz de maneira experimental, com o solo em condições de campo ou laboratório, utilizando-se equipamentos apropriados. Sua obtenção permite estimar indiretamente o tamanho dos poros de uma amostra de solo por meio da obtenção da Função Capacidade de Água (FCA) (LIBARDI, 1995; CÁSSARO et al., 2008).

Métodos alternativos para aquisição e construção da curva de distribuição de poros (CDP) via análise de imagens tomográficas foram apresentados em alguns poucos trabalhos na literatura tais como, por exemplos, nos

de: Lindquist (2006) e Yang et al. (2009). Uma das vantagens desse tipo de enfoque refere-se à questão da redução do tempo para o levantamento de uma CDP, e de que, dependendo da qualidade de uma imagem, informações muito mais detalhadas da morfologia tridimensional dos poros podem ser obtidas e estudadas. Outra vantagem, diz respeito ao modelamento do meio poroso que pode incorporar informações sobre a conectividade e tortuosidade do ambiente poroso de uma amostra.

O objetivo principal desse trabalho foi de comparar as CDPs obtidas das CRS com as advindas das análises das imagens tomográficas de algumas amostras modelo, compostas homogeneamente por esferas de vidro de diferentes diâmetros e amostras compostas por misturas de areia com diferentes diâmetros.

2. Materiais e Métodos

As amostras utilizadas foram constituídas de areias de duas granulometrias, uma delas com diâmetros de partículas entre 0,106 e 0,212 mm e a outra com grãos entre 0,5 e 1,0 mm, sendo denominadas, respectivamente, de areias 0,212 mm e 1 mm. Foram confeccionadas também amostras homogêneas compostas de esferas de vidro (70% de SiO₂) com diâmetros de 0,5, 1,0 e 2,5 mm.

O levantamento dos pontos para as CRS foi realizado através de funis de Haines adaptados, entre potenciais que variaram de 0,1 à 2,5 kPa para as esferas de vidro e a areia 1 mm, e de 1 à 6 kPa para a areia de menor diâmetro (a 0,212 mm). As CRS foram obtidas usando o modelo de interpolação de van Genuchten e as CDPs, dela advindas, representam a primeira derivada da CR, ou seja, suas FCAs.

As imagens tomográficas foram adquiridas em um tomógrafo de mesa, com feixe de geometria cônica, modelo SkyScan 1172 de alta resolução espacial entre 30 µm para amostras de 4 cm de diâmetro e cerca de 3 µm para amostras de 0,5 cm de diâmetro.

O tubo de raios X do equipamento operou em 100 kV e 100 µA, e uma combinação de filtros de Al/Cu (0,5/0,04 mm de espessura) posicionados entre a fonte e o detector foram utilizados. Tal combinação de filtros visou a redução de artefatos nas imagens produzidas. O passo de rotação utilizado foi de 0,3° e a média de 15 radiografias foi adotada para representar uma projeção.

Um algoritmo de Feldkamp modificado para essa geometria de feixe foi utilizado para a reconstrução das imagens. Este processo é realizado após a coleta das imagens por pacotes fornecidos pelo fabricante, os quais são denominados de NRecon e CTAn (VAZ et al., 2011).

O processo de simulação realizado pelo uso do programa de Yang é esquematizado na Figura 1, apresentada a seguir:

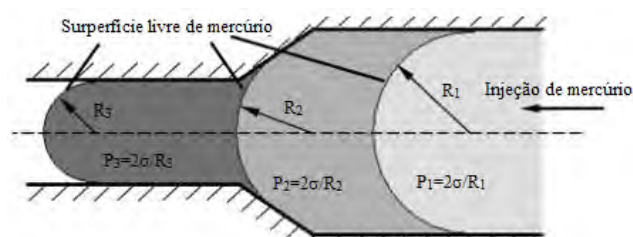


Figura 1. Representação esquemática do processo de simulação de intrusão de mercúrio realizado por Yang, 2009.

De acordo com a equação de Yang-Laplace (equação 1), quanto maior o raio do poro, menor é a pressão que deve ser aplicada para a invasão do espaço poroso pelo mercúrio e vice versa.

$$R = \frac{2\sigma}{P} \quad (1)$$

na qual R é o raio do poro, σ é a tensão superficial do mercúrio no vácuo, P é a pressão aplicada.

Desta forma, à medida que se aumenta a pressão usada na intrusão, poros de raios cada vez menores são invadidos e o processo se dá, como no exemplo da Figura 1, com o mercúrio invadindo porções cada vez maiores do estrangulamento, ou seja, ocupando inicialmente a porção com raio R1, depois $R1 < R < R3$ e finalmente a porção do poro com raio R3 ($R1 > R2 > R3$), o menor deles.

Com o programa de Yang et al. (2009), além de se poder simular esse processo, é possível contabilizar o volume, no caso da análise tridimensional, correspondente a cada raio invadido no processo simulado de intrusão.

O programa computacional opera da seguinte maneira:

I- Ao encontrar o poro de raio inicial R1, exemplificado na Figura 1, o programa o preenche, seção a seção da imagem tridimensional, com uma semiesfera de raio R1, até que o início do estrangulamento ocorra. O programa atribui aos voxels pertencentes a essa porção do poro o valor R1;

II- Ao encontrar o estrangulamento, o raio da semiesfera muda, e o programa identifica a mudança, atribuindo aos pixels dessa nova porção o valor R2, o raio da nova semiesfera;

III- Ao longo do estrangulamento, a cada seção ultrapassada, o raio da semiesfera passa a ser algo entre R3 e R1

($R3 < R < R1$);

IV- E finalmente o raio da semiesfera passa a ser $R3$;

Contabilizando-se os voxels (elementos unitários de volume da imagem tomográfica) identificados com valores $R1$ obtém-se o volume do poro cujo raio de curvatura é $R1$, os voxels identificados com o valor $R3$ compõem o volume do poro com raio de curvatura $R3$ e os voxels restantes são correspondentes aos poros com raios de curvaturas entre $R1$ e $R3$.

A soma de todos os voxels identificados corresponde ao volume total V_t do poro analisado. Assim, obtém-se a distribuição dos poros com o gráfico dos R_s identificados contra $V(R)/V_t(R)$ ($R3 < R < R1$), o que representa finalmente a curva de distribuição de poros.

3. Resultados e Discussão

As CRs ajustadas mediante ao modelo analítico de van Genuchten (1980) para as amostras de areias e esferas de vidro são apresentadas na Figura 2.

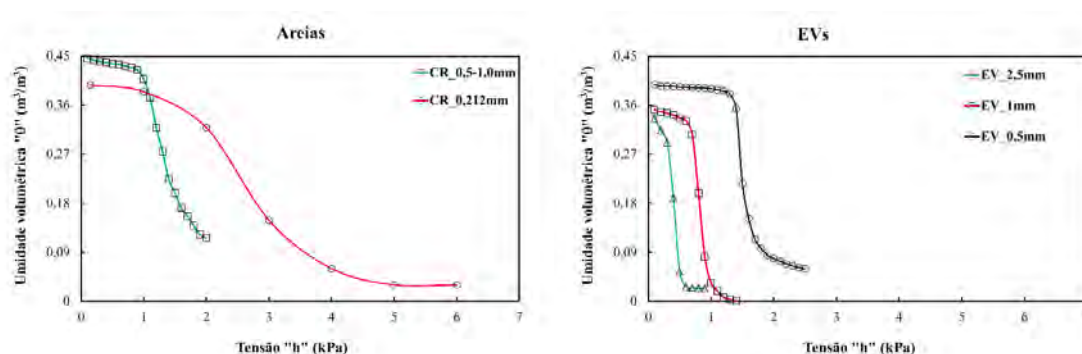


Figura 2. CRs das amostras de areias e esferas de vidro.

Na Figura 3 são apresentadas as FCAs construídas a partir dos parâmetros de van Genuchten (1980) e as CDPs obtidas através da análise de imagens tomográficas via o programa de Yang et al. (2009).

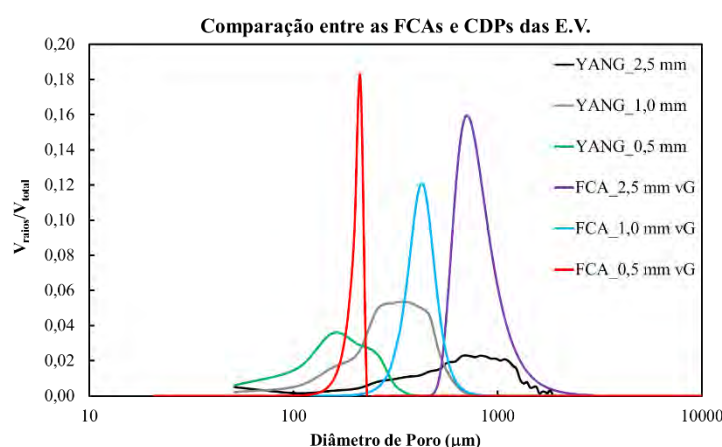


Figura 3. Comparação entre as FCAs (van GENUCHTEN, 1980) e CDPs (YANG et al., 2009).

A primeira observação a ser feita, refere-se à posição dos picos das CDPs (obtidas via simulação) em comparação às FCAs (obtidas experimentalmente via CRs). De acordo com alguns modelos que tratam da retenção da água por meios porosos simplificados (tais como os aqui investigados), verifica-se, que a extração de grande parte da água desses tipos de amostras é feita em um único potencial (HILPERT, MILLER, 2001 e MASON, MORROW, 1991), correspondente a poros de calibres maiores. Pela observação da Figura 3, constata-se uma boa concordância entre as posições apresentadas pelos picos advindos da FCA em relação à CDP gerada pelo programa de Yang et al, 2009.

No entanto, não se pode dizer o mesmo em relação à largura apresentada por essas curvas. A maior largura apresentada pelas CDPs refere-se, em análise pouco aprofundada, ao fato de que os processos de intrusão e extração de água não são exatamente de mesma natureza e de que o estudo da geração da CDP via análise de imagens encontra-se em seus estágios iniciais de investigação.

4. Conclusões

Observou-se uma relativa concordância entre os resultados relativos às FCAs e CDPs, constatado pelas semelhanças entre as mesmas. Contudo, inicialmente pode se dizer que pelo uso da simulação computacional analisa-se uma gama mais extensa de poros.

Referências

- CÁSSARO, F. A. M. et al. Funil de Haines modificado: curvas de retenção em solos próximos à saturação. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, v. 32, p. 2555-2562, 2008.
- GIMENES, F. H. S. Curva de retenção na avaliação da qualidade física do solo. 2012. 70f. Dissertação (Mestrado em Ciências/Solos e Nutrição de Plantas) – Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade Estadual de São Paulo, São Paulo, 2012.
- HILPERT, M.; MILLER, C. T. Pore-morphology-based simulation of drainage in totally wetting porous media. *Advances in Water Resources*, v. 24, p. 243-255, 2001.
- LINDQUIST, W. B. The geometry of primary drainage. *Journal of Colloid and Interface Science*: n. 296, p. 655-668, 2006.
- LIBARDI, P. L. Dinâmica da água no solo. Piracicaba: Do Autor, 1995. 497 p.
- MASON, G.; MORROW, N. R. Capillary behavior of a perfectly wetting liquid in irregular triangular tubes. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 141, n. 1, p. 262-274, 1991.
- VAN GENUCHTEN, M. Th. A closed-form equation for predicting the hydraulic conductivity of unsaturated soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, v. 44, p.892-898, 1980.
- YANG, Z. et al. An Image-Based Method for Obtaining Pore-Size Distribution of Porous Media. *Environmental Science & Technology*, v. 43, n. 9, p. 3248-3253, 2009.

Ciência, inovação e mercado





INSTRUMENTOS DO BRASIL RURAL: O PESO DA TRADIÇÃO NA MODERNIZAÇÃO AGRÍCOLA

J.C. Silva¹, L.A. Colnago¹, L. Sigoli²

(1) Embrapa Instrumentação, Rua XV de Novembro, 1452, 13560-970, São Carlos, SP, joana.silva@embrapa.br, luiz.colnago@embrapa.br

(2) Universidade Federal de São Carlos, UFSCar, Rodovia Washington Luís, Km 235, SP 310, 13565-905, São Carlos, SP, luziasigoli@gmail.com

Resumo: A agricultura tropical desempenha papel relevante no contexto mundial, mas tão grande quanto seu peso na balança comercial é a ausência de políticas para a preservação de ferramentas tradicionais e contemporâneas que marcam presença no campo e contribuem para o progresso do Brasil rural, fonte de geração de renda, riqueza e emprego. Este artigo retrata a participação e a importância de dois instrumentos no processo de desenvolvimento agrícola brasileiro, com um recorte para o Estado de São Paulo, região do país que reuniu as condições mais favoráveis para a modernização da agricultura: a tração animal - ferramenta de uso tradicional e usada como alternativa ao trabalho braçal - e o trator - símbolo da modernização agrícola e um marco na substituição do esforço humano e animal. A adoção da tração animal, desde a pré-história, ganhou novos contornos a partir da década de 80, quando conquistou, inclusive, incentivos governamentais. Os dois aparatos - tração animal e trator - continuam gerando impactos no desenvolvimento socioeconômico, mas a preservação do conhecimento oriundo desse universo agrícola brasileiro e, em particular do paulista, não encontrou abrigo, de forma materializada na memória do país. Os bens que ajudam a gerar tanta riqueza também são os mesmos que o tempo está consumindo pelo Brasil afora.

Palavras-chave: agricultura, ciência, tecnologia, preservação, memória

INSTRUMENTS OF RURAL BRAZIL: THE WEIGHT OF TRADITION IN AGRICULTURAL MODERNIZATION

Abstract: The tropical agriculture plays an important role in the global context, but as great as its weight in the economy is the lack of policies for the preservation of traditional and contemporary tools that are present in the field and contribute to the development of rural Brazil, power generating income, wealth and employment. This article portrays the participation and the importance of two instruments in the Brazilian agricultural development process, with a cut out for the State of São Paulo, region of the country that gathered the most favorable conditions for the modernization of agriculture: animal traction-tool use traditional and used as an alternative to manual labor-and the tractor-symbol of agricultural modernization and replacement of a milestone in human and animal effort. The adoption of animal traction, since pre-history, gained new contours from the 80's, when he conquered, including government incentives. The two devices-animal traction and tractor-continue to generate impacts on socioeconomic development, but the preservation of knowledge from this Brazilian agricultural universe and particularly the São Paulo found no shelter, so materialized in the country's memory. The goods that help generate much wealth are also the same time is consumed throughout Brazil.

Keywords: agriculture, science, technology, preservation, memory

1. Introdução

A proposta deste artigo é retratar como estão revestidos de importância econômica, social e histórica dois instrumentos que testemunharam o desenvolvimento agrícola do país: a tração animal - técnica de uso tradicional, empregada em substituição ao trabalho braçal - e o trator - símbolo de ruptura ao processo de modernização, uma alternativa ao esforço humano e animal. Usadas como fonte de energia, as duas ferramentas revelam, por meio dos levantamentos censitários, como ajudaram a construir o Brasil rural.

A tração animal na agricultura é considerada a primeira tecnologia usada pelo homem para produzir alimentos, tendo sido a única fonte de força utilizada, por muito tempo, no trato da terra (BERETTA, 1988). É uma evolução e um estágio intermediário entre a enxada e o trator.

2. Materiais e Métodos

A pesquisa histórica e teórica se apoiou em dados do IBGE de 1960 e do Projeto Lupa, da Secretaria de Agricultura do Estado de São Paulo para os anos de 2007/2008, nos quais foram coletadas informações de natureza tanto qualitativa quanto quantitativa, e envolveu pesquisas em diversas instituições públicas e privadas do país. O Projeto LUPA (Levantamento das Unidades de Produção Agropecuária) é um projeto de atualização cadastral das Unidades de Produção Agropecuária do Estado de São Paulo (UPA), realizado de 10 em 10 anos, para apoiar, entre outros, os serviços de assistência técnica científica junto ao setor dos agronegócios (SÃO PAULO, 2011).

O estudo se propôs a comparar as regiões do estado de São Paulo que mais empregaram tração animal e trator nos dois períodos analisados, mas a pesquisa teve de ser realizada em dois institutos diferentes, porque o IBGE adotou alterações nos métodos de levantamento nos censos de 1960 e no último, em 2006. No primeiro, o estudo era realizado por “zonas” e dentro delas os municípios brasileiros. Já em 2006, foi por região (Norte, Nordeste...) e dentro destas, os estados e não municípios, como em 1960. Para manter o nivelamento, recorreu-se ao Projeto LUPA, que realizou o estudo por municípios. Os dados da pesquisa foram apresentados em forma de textos, quadro sinóticos, tabelas e imagens como ilustração (SILVA, 2011).

3. Resultados e Discussão

Na Tabela 1 estão dados coletados do censo agrícola do IBGE na década de 1960, dos diferentes tipos de forças usadas nas atividades agrícolas, para as zonas fisiográficas de Marília, Presidente Prudente e Pereira Barreto. A tabela mostra que o uso da tração animal se destaca no período, em relação às demais forças empregadas. Nas décadas seguintes foi perdendo importância com o maior uso de tratores.

No entanto, voltou a ganhar força na década de 1980, com incentivos governamentais, retratação da indústria de tratores, elevação dos custos operacionais, combustível, além das difíceis condições de trabalho de 60% dos agricultores brasileiros, que ainda usavam a força humana para cultivar a terra (SILVA, 1982). De acordo com o levantamento do IBGE de 1980, 52% dos estabelecimentos rurais de São Paulo faziam uso da tração animal, sendo que 80% apresentavam áreas menores de 50 ha (IBGE, 1980).

Tabela 1. Emprego de força em 1960, em SP, segundo zonas fisiográficas e municípios.

Ordem	Zonas	Estabelecimentos	Força			
			humana	animal	mecânica	animal e mecânica
1º	Marília	38.071	14.943	21.583	611	1.034
2º	Presidente Prudente	25.454	6.579	18.265	190	418
3º	Pereira Barreto	23.981	8.523	14.971	197	290

Fonte: Classificação baseada nos dados do IBGE. Censo Agrícola de 1960.

Já a mecanização agrícola registrou momentos de euforia, dando início ao mote econômico da modernização, cujas primeiras experiências ocorreram na Fazenda do Lobo, na cidade de São Carlos e no Banharão, região de Bauru, que abandonaram a foice e a enxada, para substituí-las por máquinas aratórias (FERRARO et al., 2007). A introdução da máquina em operações de aração, plantio e colheita fez com que se elevasse a produtividade agrícola no campo, tornando o trabalho menos árduo e mais atrativo.

Em São Paulo, entre 1960 e 1980, o número de tratores por unidade de área explorada era de quatro vezes maior do que no resto do país (KAGEIAMA, 1987). O processo de mecanização ocorreu de acordo com o tamanho da área, com implicações no nível de emprego rural, quanto à quantidade e qualidade de tratores, sendo basicamente nas operações de capina, colheita, aração-gradeação e plantio, segundo a ordem de participação da força motorizada. Dos 4,5 milhões de hectares que utilizavam técnicas motorizadas, 70% foram empregadas na operação de capina, 18% na colheita, 9 % na aração-gradeação e 3% no plantio (GHILARDI, 1987).

Em seus 645 municípios, São Paulo registra 115 atividades agrícolas como as mais importantes, em 20.504.106 ha (SÃO PAULO, 2008). Araújo et al. (2002) observou que o Estado sofreu profunda transformação no uso das terras destinadas à agricultura, deixando o café para a entrada da cana-de-açúcar.

A agricultura brasileira vem se desenvolvendo de forma contínua, aumentando a produtividade e a qualidade de seus produtos, graças ao emprego de novos conhecimentos, novas técnicas de manejo, novos equipamentos e a produção de materiais genéticos de alta qualidade, além de ser uma importante fonte de geração de renda, riqueza e emprego. Em 2006, estavam no campo 16.414.728 pessoas, entre produtores, seus familiares, empregados temporários e permanentes, o correspondente a 8,2% da população brasileira (IBGE, 2006).

No entanto, seu patrimônio riquíssimo não tem sido objeto de preservação, de forma institucionalizada (figura 1). Não só os instrumentos, mas os modos de fazer, traços da cultura rural, que possam contar e recontar, escrever e reescrever os caminhos percorridos no processo de desenvolvimento agrícola, com suas tecnologias tradicionais e avançadas, usadas para cortar a terra, plantar e colher os grãos dos campos não encontram abrigo na história do país, embora o ato de guardar não seja um recurso novo - remonta à pré-história. Sem memória não podia existir praticamente nada, estudo, conhecimento e, muito menos, razão. Com ela, a civilização do ocidente medieval acumulou ciência e refletiu seu sentido e finalidade (COSTA, 2007, p. 11).

O descuido tem como consequência o esquecimento, que como diz Ricœur (2007) é o inimigo da memória, considerada muito mais que um simples repositório de lembranças e recordações do passado. A literatura

aponta os avanços, desafios e impactos, bem como estudos sobre a preservação do patrimônio arquitetônico rural, das grandes fazendas de café, açúcar, engenhos, mas deixa de fora bens imateriais e peças, como a tração animal e trator, como testemunhos da história e da promoção do conhecimento; preservação da memória e identidade social, fonte de investigação científica, simbólica e educacional. Lefèvre (2010) chama a atenção de pesquisadores envolvidos na discussão da temática para não se aterem apenas aos bens de prestígio, como as sedes das grandes fazendas e remanescentes de grandes empresas quando se tratar de preservação. A postura pedagógica e forma inovadora de transferir o conhecimento, chamado por Winstanley (2001) de *edutainment* (education + entertainment) e apoiada por Crestana (2001) poderia servir a este propósito para salvaguardar a memória agrícola do país.



Figura 1. Foto de trator e implemento agrícola em exposição no estado de São Paulo. Fotos: Joana Silva.

4. Conclusões

As análises demonstraram a importância de se preservar o conhecimento oriundo desse universo agrícola brasileiro e, em particular o paulista, e forneceu subsídio, como a constatação de que o patrimônio rural não está protegido, de forma institucionalizada, o que poderia sensibilizar e auxiliar tanto pesquisadores como o poder público na preservação desse parque de máquinas e equipamentos, tornando-se elementos fundamentais para elaboração de projeto que possibilitem a criação de espaços de memória. A pesquisa ainda evidenciou, por meio do levantamento documental e bibliográfico, a necessidade de investimentos em projetos de preservação da memória agrícola do país, principalmente de instrumentos tradicionais que ainda fazem parte da cultura do homem do campo. Ao contrário da tração animal, o trator tem sido preservado em algumas propriedades privadas, mais como elemento de exposição do que de patrimônio histórico. O estudo ainda apontou as regiões do país que mais empregaram tração animal e máquinas agrícolas nos anos base de estudo – 1960 e 2007/2008.

De acordo com o levantamento realizado por Silva (2011), em 1960, o município que mais empregou tração animal foi Marília, enquanto que a chamada Zona de São Paulo foi a que mais fez uso de máquinas e instrumentos agrícolas no ano analisado. Já em 2007/2008, a pesquisa registrou o município paulista de Guapiara como o maior usuário de implementos para tração animal, sendo Itapólis o que mais empregou máquinas e instrumentos agrícolas no período.

Agradecimentos

Professor José Ângelo Gregolin e professora Luzia Sigoli (orientadora de Mestrado -UFSCar); pesquisadores e colegas da Embrapa Instrumentação; Biblioteca Nacional de Agricultura; ESALQ/USP; IAC (unidade de Jundiaí); Museu Agromem de Máquinas Agrícolas; IBGE; IEA; Secretaria de Agricultura do Estado de São Paulo; CATI; Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento e Embrapa.

Referências

- ARAÚJO, P. F. C. et al. O Crescimento da Agricultura Paulista e as Instituições de Ensino, Pesquisa e Extensão numa Perspectiva de Longo Prazo. Relatório Final do Projeto Contribuição da FAPESP à Agricultura do Estado de São Paulo. São Paulo, Fapesp, dez, 2002.
- BERETTA, C. C. Tração animal na agricultura. São Paulo: Nobel, 1988. 103p.
- COSTA, R. História e memória: a importância da preservação e da recordação do passado. In: SINAIS - Revista Eletrônica - Ciências Sociais. Vitória: CCHN, UFES, Edição n.02, v.1, Outubro. 2007.
- CRESTANA, S. (coord.), HAMBURGER, Ernst W, SILVA, Diloma M., MASCARENHAS, Sergio. Educação para a Ciência: Curso para Treinamento em Centros e Museus de Ciência. Editora Livraria da Física. São Paulo. 2001. p. 627 - 628.
- FERRARO, M. R. ET AL. A Gênese da Modernização da Agricultura em São Paulo. Revista de Ciências Agrárias, Belém, n.47, jan/jun. 2007. p. 149-161.

- GHILARDI, A. A. Transformações na agricultura paulista na década de setenta, ao nível de tamanho de propriedade. São Paulo: USP. Dissertação Mestrado. CPPSE. 1987. 168 p.
- IBGE. Pesquisa Estatística. Censo Agrícola 1980. Disponível em: www.ibge.gov.br. Acesso em 23 set. 2011.
- _____. Censo agropecuário 2006. Rio de Janeiro: IBGE, 2006. Disponível em: http://biblioteca.ibge.gov.br/visualizacao/monografias/GEBIS%20-%20RJ/censoagropecuario/Censo%20Agropecuário_2006_Resultados%20preliminares.pdf. Acesso em 15 de set. 2011.
- KAGEIAMA, A. Alguns efeitos sociais da modernização agrícola em São Paulo. In: MARTINE, G.; GARCIA, R. C. (org). Os impactos sociais da modernização agrícola. São Paulo: Caetés, 1987. Cap. 5.
- LEFÉVRE, E. A. 2º Seminário de Patrimônio Agroindustrial – Lugares de Memória, 2010, São Carlos.
- RICCEUR, P. A memória, a história, o esquecimento. Campinas, SP. Editora Unicamp. 2007. 536p.
- SÃO PAULO (Estado). Secretaria de Agricultura e Abastecimento. Coordenadoria de Assistência Técnica Integral. Instituto de Economia Agrícola. Levantamento censitário de unidades de produção agrícola do Estado de São Paulo - LUPA 2007/2008. São Paulo: SAA/CATI/IEA, 2008. Disponível em: <http://www.cati.sp.gov.br/projetolupa>. Acesso em 08/10/2011.
- SILVA, F. C. Tração Animal, fonte de inovações. R. Bras. Ext. Rural. Brasília, 3 (4/5), jul/set. 1982. p. 8 e 9.
- SILVA, J. C. Os instrumentos do trabalho rural como testemunhos da modernização agrícola e do desenvolvimento socioeconômico do estado de São Paulo. 2011. 154 f. Dissertação (Mestrado em Ciência, Tecnologia e Sociedade) - Centro de Educação e Ciências Humanas, Universidade Federal de São Carlos (UFSCar), São Carlos, 2011.
- WINSTANLEY, C. Disponível em: <http://www.tes.co.uk/article.aspx?storycode=348697>. Acesso em 17 set. 2011.



MONITORAMENTO TECNOLÓGICO EM AUTOMAÇÃO PARA O AGRONEGÓCIO

S. P. Gouvêa¹

(1) Embrapa Instrumentação Agropecuária, Rua XV de Novembro, 1452, 13560-970, São Carlos, SP,
sandra.gouvea@embrapa.br

Resumo: O tema da automação aplicada ao agronegócio foi foco de monitoramento tecnológico em base mundial de patentes, com o objetivo de análise de variáveis de competência espacial e temporal, e de domínios livres e ocupados. O conjunto de documentos que compôs a amostragem foi obtido com estratégia de busca combinada entre palavras-chave e classificações de patentes pertinentes ao tema, e os dados estruturados foram importados e analisados em software bibliométrico. É notada tendência exponencial de produção de tecnologias em automação e agronegócio e proteção por patente. Entre os países líderes em depósito prioritário, destacam-se a China, o Japão e os Estados Unidos da América. Entre domínios mais ocupados dentro do tema em estudo, estão as áreas de instrumentação e química aliadas à horticultura, silvicultura, irrigação e pecuária, e são exemplo de domínios mais livres a óptica e a ciência e tecnologia nuclear.

Palavras-chave: patentes, bibliometria, dados estruturados, agricultura.

TECHNOLOGY MONITORING ON AGRIBUSINESS AUTOMATION

Abstract: The theme of automation applied to agribusiness was focused at this technology monitoring study based on patent documents, aiming to analyse spatial and temporal variables, and free and busy technological domains. The set of documents that composed the sample was obtained with a structured strategy composed of keywords and international patent classifications related to the theme, and structured data were imported and analyzed by a bibliometric software. It is noted an exponential trend on technology production to automation and agribusiness as well as patent protection. Among the leading countries in terms of priority applications, are China, Japan and the United States of America. Among the busiest areas pertaining to the subject analysed are instrumentation and chemistry allied to horticulture, forestry, irrigation and livestock, meanwhile are examples of relatively free domains the fields of optics and nuclear technology.

Keywords: patent, bibliometrics, structured data, agriculture.

1. Introdução

O mapeamento de competências (*quem, o que, quando e onde*) e do conhecimento tecnológico, de interesse à pesquisa e desenvolvimento e à transferência de tecnologia é possibilitado pela coleta e análise das informações estruturadas a partir de documentos de patentes, tornando-se ferramenta valiosa tanto a Instituições de Ciência e Tecnologia assim como a qualquer instituição que visa a inovação.

Considerando-se a reunião exclusiva de até 80 % do conhecimento tecnológico em documentos de patente, o uso desse tipo de informação é estratégico à decisão de proteger tecnologias pelo sistema de patentes, e em práticas de monitoramento tecnológico para diversas finalidades, tais como a reorientação de pesquisas e esforços em duplicidade, a supressão da contrafação a direitos de terceiros, a exploração de tecnologias em domínio público, o conhecimento e acesso a inovações e tendências de competidores, o planejamento de negociações e licenciamentos, a aquisição de tecnologias e parcerias, a identificação de tendências em setores tecnológicos de interesse, e a construção de base de informação para planejamento (WIPO, 2009).

Um dos temas deste estudo, a automação, compreende tecnologias compostas de sistemas de informação, de controle e computacionais dedicadas à operação e controle da produção, por meio de operações correspondentes à sensorial, de raciocínio e ação (SANTOS, 1979).

O segundo tema abordado, agronegócio, engloba as ações de produção e distribuição de suprimentos agrícolas, incluindo-se as etapas de produção na fazenda, o armazenamento, o processamento e a distribuição de produtos agrícolas e derivados (DAVIS; GOLDBERG, 1957).

O presente monitoramento dedicado ao tema da automação para o agronegócio teve como objetivo analisar variáveis de competência espaciais e temporais, e domínios livres e ocupados, com base em dados estruturados de documentos de patente e suas classificações tecnológicas.

2. Materiais e Métodos

O conjunto de documentos de patente em automação para o agronegócio foi recuperado em base proprietária com coleção mundial de patentes (Derwent Innovations Index – DII, Thomson Reuters), pela estratégia de busca apresentada no Quadro 1, visando a obtenção ampla de resultados pelo campo *tópicos*, e que considerasse classificações internacionais de patente e palavras-chave características do agronegócio, conforme os trabalhos acadêmicos de Puerta (2012) e Ramos (2013).

Aplicando-se a estratégia à base em 13 de agosto de 2014, foram recuperados 2760 documentos, referentes a depósitos de patentes entre 1963 e 2013 (coleção completa), sendo 2447 desses depositados nos últimos 20 anos e 2116 nos últimos 10 anos. É salientado que para os últimos 18 meses há ainda documentos de patente em fase de sigilo, conforme procedimento legal seguido pelos escritórios de patentes em termos de publicação, tornando incompletos os dados para esse período.

Dados estruturados dos documentos foram baixados em subgrupos de 500 documentos no formato .txt, e em seguida unidos com uso do software WinVi. Para a transferência dos dados ao software bibliométrico Vantage Point v.8, foi usado filtro dedicado aos dados estruturados da base DII, seguido pela elaboração das análises de competência temporal e espacial e domínios mais ocupados. A análise de domínios mais livres e ocupados também foi realizada com ferramenta bibliométrica e classificação tecnológica atribuída aos documentos de patente próprias da base DII.

Quadro 1. Estratégia de busca para a recuperação de documentos de patente em automação e agronegócios. Classificações internacionais de patente e palavras-chave para agronegócios, conforme Ramos (2013) e Puerta (2012).

	Operador
Tópico=(automation)	e
Tópico=(agricult* or agribusiness or agrobusiness or agroindustr* or farming or “crop production” or tillage or “animal husbandry” or livestock or agrochemic* or pesticide* or fertilizer* or agri-food* or agrifood* or herbicide*)	ou
IP=(A01B* or A01C* or A01D* or A01F* or A01G* or A01J* or A01K* or A01L* or A01M* or A21B* or A21C* or A22* or A23N* or A23P* or B02B* or C12L* or C13C* or C13G* or C13H* or A01H* or A21D* or A23B* or A23C* or A23D* or A23F* or A23G* or A23J* or A23L* or C12C* or C12F* or C12G* or C12H* or C12J* or C13D* or C13F* or C13J* or C13K*)	ou

3. Resultados e Discussão

Com o intuito de representar um conjunto recente de dados de patente em prazo de proteção vigente, a análise de variáveis foi restrita ao subconjunto de documentos depositados nos últimos 20 anos (de 1994 a 2013), inclusive do registro incompleto de documentos já publicados em 2014.

O incremento de depósitos prioritários no assunto é representado por tendência exponencial (Figura 1), sendo a China e o Japão (Figura 2) os países asiáticos líderes no ordenamento dos 15 primeiros países prioritários (que receberam a primeira proteção patentária de uma tecnologia). Aos depósitos chineses, em torno de 3% sofreram extensão a outros países (dados não ilustrados). Dados do relatório da OCDE apontam para 40% ou mais das invenções no âmbito desta organização serem protegidas na China, implicando em fluxos de tecnologias, comportamento estratégico das empresas, localização de subsidiárias e concorrentes e a atratividade dos mercados emergentes (OCDE, 2011). Pouco mais de 18% dos depósitos efetivados Estados Unidos da América (3ª posição no ordenamento) também foram protegidos na China, complementando esta tendência. Nesta análise, o Brasil ocupa a 11ª posição.

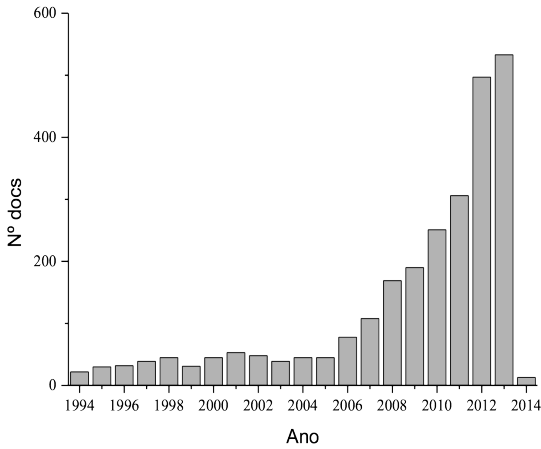


Figura 1. Evolução temporal dos depósitos prioritários de patente em automação e agronegócio, para os últimos 20 anos. Fonte: elaborado pelo autor.

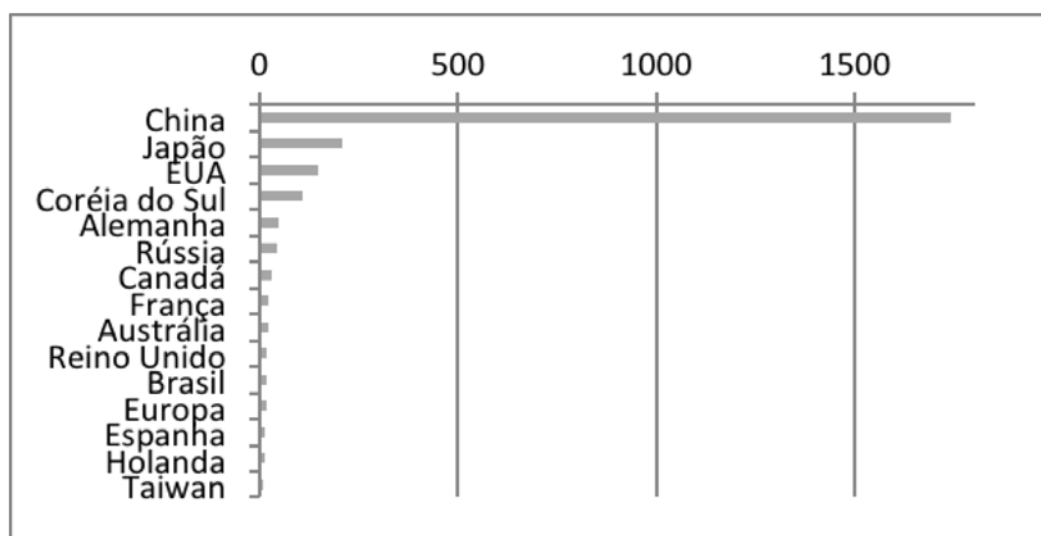


Figura 2. Ordenamento de 15 países prioritários líderes em depósitos de patente para automação e agronegócio, nos últimos 20 anos. Fonte: elaborado pelo autor.

A análise de domínios mais ocupados foi representada pela descrição das subclasses da classificação internacional de patentes mais empregadas entre os documentos amostrados (Tabela 1). Entre as subclasses que representam 60 ou mais documentos, há a liderança de automação para horticultura, silvicultura, irrigação e pecuária, seguido da produção de alimentos e de máquinas dedicadas ao tratamento de produtos alimentícios.

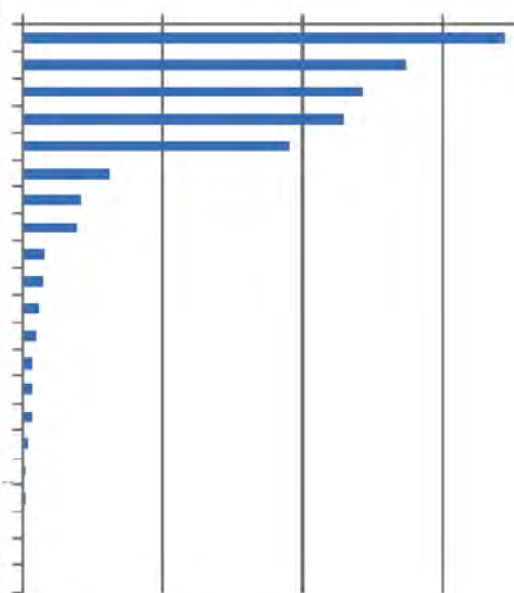
Pela análise de domínios mais ocupados e mais livres, de acordo com as áreas de conhecimento atribuídas pela classificação própria da base DII (Tabela 2), são apontadas as áreas de “Instrumentos e instrumentação” e “Química” como líderes em domínios mais ocupados, e domínios mais livres exemplificados pelas áreas de “Óptica” e “Ciência e tecnologia nuclear”, entre outras.

Tabela 1. Domínios mais ocupados, representados pelo ordenamento de classificações internacionais de patente atribuídas aos documentos dedicados à automação e agronegócio. Fonte: elaborado pelo autor, com uso da Classificação Internacional de Patentes (OMPI/ INPI, 2014).

Subclasses da Classificação Internacional de Patentes	Nº docs
A01G - horticultura; cultivo de vegetais, flores, arroz, frutas, vinhas, lúpulos ou algas; silvicultura; irrigação	417
A01K - pecuária; tratamento de aves, peixes, insetos; piscicultura; criação ou reprodução de animais, não incluídos em outro local; novas criações de animais	268
A23L - alimentos, produtos alimentícios ou bebidas não alcoólicas, não abrangidos pelas subclasses A21D ou A23B-A23J ; seu preparo ou tratamento, p. ex. cozimento, modificação das qualidades nutritivas, tratamento físico	264
A23N - máquinas ou aparelhos para tratamento de frutas, legumes ou bulbos de flores colhidos, a granel, não incluídos em outro local; descascamento de legumes ou frutas a granel; aparelhos para o preparo de produtos alimentícios para animais	138
A21C - máquinas ou equipamento para fazer ou beneficiar massas; manipulação de artigos cozidos feitos de massa	128
A01C - plantio; semeadura; fertilização	126
A01D - colheita; segadura	116
A22C - processamento de carnes, aves domésticas ou peixes	108
A23F - café; chá; seus substitutos; manufatura, preparo, ou infusão dos mesmos	97
G05B - sistemas de controle ou regulação em geral; elementos funcionais de tais sistemas; disposições para monitoração ou teste de tais sistemas ou elementos	82
A01F - processamento do produto colhido; enfardamento de palha, feno ou similares; aparelho estacionário ou instrumentos manuais para formação ou enfeixamento de palha, feno ou similares em medas; corte de palha, feno ou similares; armazenamento de produtos agrícolas ou hortícolas	73
A23P - modelagem ou processamento de produtos alimentícios, não totalmente abrangidos por qualquer subclasse isolada	67
A01M - aprisionamento, captura ou afugentamento de animais	65
A21B - fornos de panificação; máquinas ou equipamentos para cozedura ao forno	63
G01N - investigação ou análise dos materiais pela determinação de suas propriedades químicas ou físicas	61

Tabela 2. Domínios livres e ocupados, representados pelo percentual de emprego da classificação por áreas de conhecimento atribuídas segundo classificação própria da base Derwent Innovations Index, aos documentos amostrados para o tema automação e agronegócios. Fonte: elaborado pela autor, com uso de categorização por áreas de conhecimento da base Derwent Innovations Index (THOMSON REUTERS, 2014).

Áreas de conhecimento	Nº de docs.	%
Instrumentos e instrumentação	1724	62%
Química	1372	50%
Agricultura	1223	44%
Engenharia	1155	42%
Ciência e tecnologia de alimentos	959	35%
Ciência da computação	310	11%
Biotecnologia e microbiologia aplicada	206	7%
Ciência dos polímeros	192	7%
Farmacologia e farmácia	78	3%
Comunicação	74	3%
Transportes	56	2%
Energia e combustíveis	46	2%
Medicina interna e geral	37	1%
Recursos aquáticos	36	1%
Tecnologia de construção e edificações	35	1%
Ciência dos materiais	20	0,72%
Ciência da imagem e tecnologia fotográfica	11	0,40%
Metallurgia e engenharia metalúrgica	9	0,33%
Mineração e processamento mineral	3	0,11%
Ciência e tecnologia nuclear	1	0,04%
Óptica	1	0,04%



4. Conclusões

Com o monitoramento tecnológico realizado, e foi notada tendência exponencial de produção tecnológica em automação para o agronegócio aliada à proteção pelo sistema de patentes, com predomínio de depósitos prioritários em países asiáticos, sendo a China, o Japão e os Estados Unidos os 3 primeiros países com maior número de depósitos.

Quanto às áreas de conhecimento mais envolvidas à produção de P&D e proteção patentária que caracteriza a área monitorada, destacam-se as áreas de instrumentos e instrumentação, química, agricultura e engenharia, aplicadas à horticultura, silvicultura, irrigação, pecuária e preparo de alimentos.

Referências

- DAVIS, J. H.; GOLDBERG, R. A. A concept of agribusiness. *Journal of Farm Economics* v. 39, n. 4, p. 1042-1045, 1957.
- PUERTA, A.A. Pesquisa em nanotecnologia para o agronegócio: indicadores bibliométricos de produção científica entre 2001: e 2010. São Carlos: UFSCar, 2012. 156 p. Disponível em: http://www.bdt.ufscar.br/htdocs/tedeSimplificado/tde_busca/arquivo.php?codArquivo=5184; acesso em: 02set2014.
- OECD. Organization for Economic Co-operation and Development. OECD Science, Technology and Industry Scoreboard 2011 – Innovation and growth in knowledge economies. Paris: OECD, 2011. Disponível em: http://www.oecd-ilibrary.org/science-and-technology/oecd-science-technology-and-industry-scoreboard-2011_sti_scoreboard-2011-en; acesso em: 12set2012.
- OMPI/INPI. Publicação Oficial da Classificação Internacional de Patentes (IPC). Disponível em: <http://ipc.inpi.gov.br/ipcpub/#refresh=page>; acesso em: 14out2014.
- RAMOS, R. C. Elaboração de indicadores de patentes sobre nanotecnologia aplicada ao agronegócio. São Carlos, UFSCar, 2013. 111f. Disponível em: http://www.bdt.ufscar.br/htdocs/tedeSimplificado/tde_arquivos/22/TDE-2013-03-25T093924Z-5068/Publico/4930.pdf; acesso em: 06set2013.
- SANTOS, J. J. H. Automação industrial: uma introdução. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos, 1979. 268 p.
- THOMSON REUTERS. Web of Science. Derwent Innovations Index. Disponível em: isiknowledge.com; acesso em: 14out2014.
- WIPO (World Intellectual Property Organization). WIPO guide to using patent information. WIPO publication No. L434/3(E). WIPO: Switzerland. Disponível em: <http://www.wipo.int/patentscope>; acesso em: 24ago2009.



UMA ESTRATÉGIA PARA DIVULGAÇÃO DE RESULTADOS DA REDE DE PESQUISA E INOVAÇÃO NO USO DE AERONAVES PARA CONTROLE DE PRAGAS AGRÍCOLAS

C.C. Gattaz¹, P.E. Cruvinel¹, D.P. Sampaio¹

(1) Embrapa Instrumentação, Rua XV de Novembro, 1452, 13560-970, São Carlos, SP, cristiane.gattaz@gmail.com, paulo.cruvinel@embrapa.br, daniel.sampaio@embrapa.br

Resumo: Os mais recentes recursos de informação e comunicação utilizados em redes de cooperação de pesquisa e inovação (RPIs) não têm sido suficientes para ajudar as partes interessadas a compartilhar seus resultados de articulação, gestão e operação efetivamente. Com base na metodologia de pesquisa estudo de caso, este trabalho visa identificar fatores críticos que abordam esta questão para uma das principais RPIs, concebida pela Embrapa e liderada pela Embrapa Instrumentação, para o desenvolvimento da aplicação aérea de agrotóxicos para o controle de pragas agrícolas. Como resultado, este estudo sugere como estratégia a caracterização de valores adicionados interdependentes de um Ecossistema Digital dirigida pelo paradigma de tomada de decisão, sob a abordagem de sistemas complexos, como insumo para identificar protocolos para serem integrados e desenvolvidos garantindo o processo de compartilhamento dos agentes da rede através da convergência tecnológica. Isto permite a formação de uma rede virtual, o compartilhamento de competências, espelhando as relações estratégicas externas (clientes, fornecedores, parceiros e produtos intermediários) com a rede interna de negócio, atendendo às demandas para a competitividade e sustentabilidade do setor, bem como facilitar a geração efetiva de políticas públicas.

Palavras-chave: redes de pesquisa, compartilhamento nas redes, ecossistema digital, controle de pragas, pulverização de agrotóxicos.

A STRATEGY FOR RESULTS DISSEMINATION OF THE RESEARCH AND INNOVATION NETWORK IN THE USE OF AIRCRAFT FOR AGRICULTURAL PESTS CONTROL

Abstract: The most recent information and communication resources used in cooperation-based research and innovation networks (R&INs) have not been sufficient to help stakeholders share their results of articulation, management and operations effectively. Based on the case study research methodology, this paper aims at identifying critical factors that address this issue for one of the most important R&INs, conceived by Embrapa and led by Embrapa Instrumentation, for the development of aerial application of pesticides to control agricultural pests. As a result, this study suggests as a strategy the characterization of inter-dependent Digital Ecosystem added-values directed by decision-making paradigm, under complex systems approach, as input for identifying protocols to be integrated and developed ensuring the sharing process of the network stakeholders through technological convergence. This enables the formation of a virtual network, sharing competences, mirroring the strategic external relationships (customers, suppliers, partners and intermediate products) with the internal business network, meeting demands for competitiveness and sustainability of the sector as well as facilitating the effective generation of public policies.

Keywords: research network, network sharing, digital ecosystem, pests control, pulverization of pesticides.

1. Introdução

Inspirado pelo movimento de inovação e as rápidas mudanças na economia do conhecimento, as organizações vêm passando por uma nova onda revolucionária de tecnologias de informação e comunicação (TICs), transformação de estratégias de gestão e de operações com impactos sociais e ambientais previstos.

Para a sobrevivência das organizações em um sistema adaptativo complexo, a reestruturação das suas operações de inovação baseada nos paradigmas revolucionários de inovação aberta e de redes de cooperação tem sido decisiva desde 1990 (GATTAZ et al, 2011). Tem havido um incremento nos custos da cadeia de valor nos processos de inovação, competências e processos de negócios têm sido decisivos para a operação de inovação, e TIC tem sido um instrumento rico para a comunicação após a introdução da Internet no mercado. Recentemente, as novas ferramentas da web 2.0 têm criado capital social, considerado como um conjunto de recursos atuais e potenciais que estão ligados à posse de uma rede durável de relações mais ou menos institucionalizadas de conhecimento mútuo e reconhecimento (SHIRKY, 2008).

No entanto, subsistem problemas de interação entre as áreas organizacionais e as necessidades do cliente mudam continuamente. Assim, as arquiteturas de comunicação e inovação precisam ser formalizadas mais

orientadas ao usuário, flexíveis, ágeis e “abertas” para criar novas vantagens competitivas do negócio através de sustentabilidade econômica (CHESBROUGH et al., 2006; DE MOOR et al., 2010; POLENSKE, 2004; SELIG et al., 2008; SHIRKY, 2008).

1.1. Estratégia corporativa e envolvimento com parceiros

No âmbito do agronegócio, RPIs vêm sendo criadas como estratégia focada em arranjo colaborativo e cooperativo para a promoção do processo de inovação, competitividade e sustentabilidade setorial, tais como RIPA (CRUVINEL, 2010), Rede de Pesquisa para a Aplicação Aérea de Agrotóxicos como Estratégia de Controle de Pragas Agrícolas de Interesse Nacional (EMBRAPA, 2011), Rede de Pesquisa, Desenvolvimento e Inovação sobre Normalização e Qualidade da Irrigação e Drenagem - REQUAI (CNPQ-REPENSA), Programa da Rede Cooperativa de Pesquisa, Rede ANSP, Rede de Tecnologia Social, entre outras.

Concomitantemente, a Embrapa tem enfrentado os mesmos desafios de cooperação na articulação, gestão e operação nas redes de pesquisa em inovação (conforme apresentados anteriormente) envolvendo instituições acadêmicas, governamentais e privadas e o compartilhamento de competências visando a diminuição de perdas, o planejamento e o desenvolvimento da cadeia do conhecimento, das cadeias produtivas, a agregação de valor, o desenvolvimento sustentável e a geração de riqueza (EMBRAPA, 2011).

1.2. Objetivo

O presente trabalho visa identificar alguns fatores críticos para desenvolver uma plataforma de comunicação para compartilhar resultados de articulação, gestão e operação dos agentes de uma das mais recentes redes de pesquisa e inovação, concebida pela Embrapa e liderada pela Embrapa Instrumentação, para o desenvolvimento da aplicação aérea de agrotóxicos para o controle de pragas agrícolas.

2. Materiais e Métodos

O modelo metodológico é baseado em um estudo de caso único suportado por técnicas de coleta de dados envolvendo uma das mais estratégicas e recentes RPIs da Embrapa, que impacta grandemente sobre a concorrência da indústria e é responsável pela promoção de suas cadeias de produção para segurança alimentar e energética: a Rede de Pesquisa para Aplicação Aérea de Agrotóxicos (RPAAA) (YIN, 2005).

Um questionário semi-estruturado detalhado foi criado e aplicado a um dos colaboradores da RP responsável pelo quinto plano de ação da rede (PA5 - Desenvolvimento de Modelos, Sensores e Instrumentos para o Monitoramento e Minimização da Deriva do Processo de Pulverização Aérea de Agrotóxicos) relacionada ao desenvolvimento de seis atividades programadas (APs) para previsão de minimização da deriva. As questões chave envolveram os seguintes aspectos: perfil dos agentes envolvidos para alcançar o objetivo do PA5 (Ecosistema Biológico); resultados esperados e respectivos valores adicionados do PA5 (Conectividade); TICs utilizados na interação entre os agentes Ecosistema Digital); elementos de governança e ambientais de interação entre os agentes (Ecosistema Social e Físico).

A análise das respostas foi realizada utilizando de uma ferramenta de nuvem de palavras conhecida como *Wordle* para agrupar as palavras-chave das respostas pelo seu respectivo peso, resultando em questões que merecem maior conhecimento.

3. Resultados e Discussão

A análise das respostas resultou em dois agrupamentos de palavras-chave, considerando seus respectivos pesos de utilização e explicitação na entrevista, mostrados nas Figuras 1 e 2.



Figura 1. Agrupamento de palavras-chave que representam o conhecimento de maior contato.

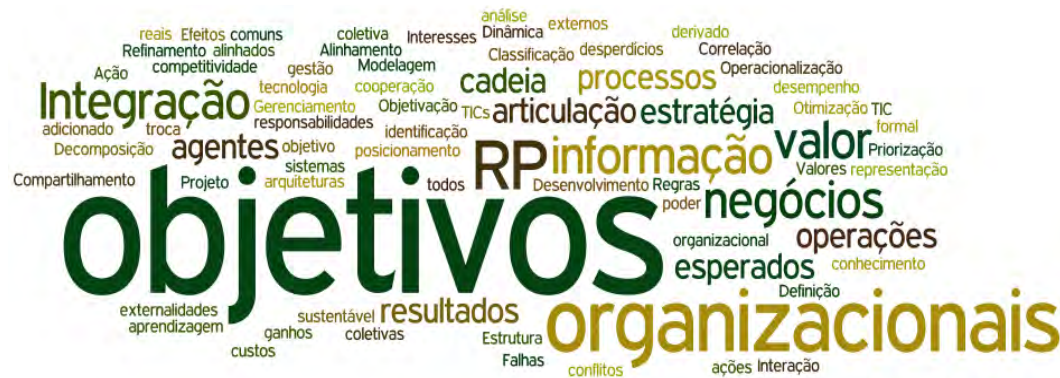


Figura 2. Agrupamento de palavras-chave que representam o conhecimento de menor contato.

A Figura 1 apresenta o conteúdo de maior contato pelo entrevistado e a Figura 2 o conteúdo de menor contato. Considerando a Figura 1, os parâmetros semânticos descritos das APs e PAs resultaram em uma representação estática das operações da RP. Uma grande foto de “como” APs funcionam e “por que” foi descrito. No entanto, considerando a Figura 2, os resultados encontrados do processo da RP trouxeram as seguintes lacunas críticas para a análise das suas operações de comunicação e estratégia de gestão:

- A interação de agentes da RP vem sendo operada através de uma variedade de arquiteturas de TIC que não estão formalmente integrados em uma plataforma única (ecossistema) e não explicita claramente a contribuição para a dinâmica de cooperação e compartilhamento, ação coletiva, falhas e aprendizagem.
- A classificação, operacionalização, priorização, refinamento e correlação dos objetivos organizacionais não são explícitos.
- Os valores esperados dos resultados esperados que derivaram da qualificação dos objetivos da estratégia da RP não são explícitos.
- A estrutura de representação do conhecimento na rede é apresentada sob a forma de texto, com dados confusos e incompletos.
- Há uma necessidade de aproximar os achados descritos dos interesses da RP na escolha de um caminho que permita a otimização de ganhos, o valor adicionado, a competitividade, o posicionamento na cadeia de valor e o poder de troca como resultado de seus esforços de investimentos e pesquisa e em novos empreendimentos.

Essa demanda requer novas métricas críticas para o desenvolvimento organizacional e análise de desempenho sustentável para a identificação e gestão dos objetivos comuns, externalidades, desperdícios e custos da cadeia de valor; e a integração da articulação entre estratégia de negócios, operações e TIC.

4. Conclusão

A variedade de arquiteturas de TIC estruturadas informalmente através de diferentes plataformas gerou a necessidade de transcender o tradicional, rigorosamente definido, ambiente colaborativo de modelo centralizado, distribuído ou híbrido para modelo aberto e flexível, em *cluster*, interativo e por demanda (ecossistema digital). Essa demanda requer os seguintes fatores críticos para o desenvolvimento de plataformas para interação de agentes, envolvimento, equilíbrio, através do domínio de cluster, com estruturas de baixo acoplamento e auto-organizadas:

- Um agente de uma rede pode ser um cliente e um servidor ao mesmo tempo
- Não há nenhuma estrutura de controle centralizado ou atribuição fixa de função.
- A plataforma é baseada em sistemas auto-organizadas, que podem formar diferentes modelos arquitetônicos através de inteligência coletiva, onde interações locais entre agentes determinam o comportamento global.
- Alguns agentes inteligentes instituem um processo com valores adicionados ordenados paralelos e interdependentes. Outros agentes inteligentes colaboram em uma malha de controle, onde cada agente é auto-coordenado e reúne a sua energia para abordar questões iterativamente.

Uma vez que os aspectos acima são realizados, o modelo de relacionamento baseado em valor adicionado do processo de estratégia da RP pode fornecer condições para resolver menos conflitos entre os agentes da rede; reduzir tempo de negociação; reduzir tempo de busca de informações, e reduzir custos de transação em geral.

Portanto, neste caso, um modelo de rede baseado em valor adicionado e em ecossistema digital que melhor explicita os objetivos do relacionamento da RP são fundamentais para a eficácia e a eficiência das operações de relacionamento de P&D, contribuindo com os desafios da arquitetura de comunicação.

Agradecimentos

Os autores agradecem a Rede de Pesquisa para o Desenvolvimento da Aplicação Aérea de Agrotóxicos como Estratégia para o Controle de Pragas Agrícolas de Interesse Nacional, MP2 nº 02.11.07.025.00.00, liderada pela Embrapa Instrumentação, pela oportunidade desta pesquisa e a Fapesp pelo financiamento desta oportunidade através do processo nº 2011/21548-9.

Referências

- CHESBROUGH, H.; VANHAVERBEKE, W.; WEST, J. Open innovation: researching a new paradigm. Oxford University Press, 2006.
- CRUVINEL, P. E. Rede de inovação e pesquisa para a agricultura do Brasil baseada em modelo de desenvolvimento regional. *Revista Labor & Engenharia L & E*, v. 4, n. 4, p. 93-105, 2010.
- DE MOOR, K.; BERTE, K.; DE MAREZ, L.; JOSEPH, W.; DERYCKERE, T.; MARTENS, L. User-driven innovation? Challenges of user involvement in future technology analysis. *Science and Public Policy*, v. 37, n. 1, pp. 51-61, 2010.
- EMBRAPA. Desenvolvimento da aplicação aérea de agrotóxicos como estratégia de controle de pragas agrícolas de interesse nacional. Chamada MP2 007/2011, São Carlos, 2011.
- GATTAZ, C. C.; AMATO NETO, J.; GATTAZ SOBRINHO, F.; BOLAND, M.; BANGALORE, R. Critical factors to explicit required knowledge to manage the virtual innovation society network. *Journal of Integrated Design & Process Science*, v. 15, p. 13-26, 2011.
- POLENSKE, K. R. Competition, collaboration and cooperation: an uneasy triangle in networks of firms and regions. *Regional Studies*, v. 38, p. 1029-1043, 2004.
- SELIG, P.M.; CAMPOS, L.M.S.; LERÍPIO, A.A. Gestão ambiental. In: BATALHA, M.O. (Ed.), *Introdução à Engenharia de Produção*. Campus Elsevier, 2008. Capítulo 12, p. 249-272.
- SHIRKY, C. Here comes everybody: the power of organizing without organizations. London: Penguin, 2008. 336 p.
- YIN, R. K. Estudo de caso: planejamento e métodos. Porto Alegre: Bookman, 2005.



GESTÃO DE RECURSOS HUMANOS EM UMA EMPRESA PÚBLICA DE PESQUISA, DESENVOLVIMENTO E INOVAÇÃO

O.F. Sentanin¹, F.C.A. Santos²

(1) Embrapa Instrumentação, Rua XV de Novembro, 1452, 13560-970, São Carlos, SP,
odemilson.sentanin@embrapa.br

(2) Escola de Engenharia de São Carlos, EESC/USP, Avenida Trabalhador São-Carlense, 400, 13566-590,
São Carlos, SP, almada@sc.usp.br

Resumo: Este artigo tem por objetivo avaliar a inserção da área de recursos humanos de uma empresa pública de pesquisa, desenvolvimento e inovação no processo estratégico da organização, bem como verificar a contribuição das dimensões estratégicas da gestão de recursos humanos e qual a intensidade que essas dimensões estão presentes nesse processo. As variáveis definidas a partir de uma fundamentação teórica foram utilizadas para análise dos resultados obtidos com a aplicação de uma survey junto aos funcionários da Embrapa Instrumentação e aos Setores de Gestão de Pessoas – SGP das unidades de pesquisa da Embrapa. As análises dos dados evidenciaram a inserção da área de recursos humanos da empresa no processo estratégico da organização. Os resultados também demonstraram o papel efetivo da área no desenvolvimento de competências e na realização de capacitações necessárias com o objetivo de proporcionar aos seus empregados a capacidade de atuar em contextos organizacionais que possibilitem a organização obter vantagem competitiva frente ao ambiente em que está inserida. Corroborando a própria natureza da organização, esta integração da área de recursos humanos com as demais áreas da organização possibilita a prática de ações que fomentam a criatividade e inovação de seus empregados e o desenvolvimento e melhoria de seus processos de forma a atuar em consonância com o mercado e seus clientes, bem como oferecer à sociedade brasileira soluções de pesquisa, desenvolvimento e inovação para a sustentabilidade da agricultura.

Palavras-chave: recursos humanos, aprendizagem organizacional, trabalho em equipe, cultura organizacional, pesquisa e desenvolvimento

HUMAN RESOURCES MANAGEMENT IN A PUBLIC COMPANY FOR RESEARCH, DEVELOPMENT AND INNOVATION

Abstract: This paper aims to evaluate the insertion of the human resources of a public company research, development and innovation in the strategic process of the organization, as well as verify the contribution of strategic dimensions of human resource management and what the intensity these dimensions are present in this process. Variables defined as a function of the theoretical framework was used to analyze the results obtained with the application of a survey among employees of Embrapa Instrumentation and Sectors People Management - SGP units of Embrapa research. Data analysis showed the insertion of human resources on a strategic process of the organization. The results also demonstrated the effective role of the area in the development of competencies and skills in performing necessary in order to provide their employees the ability to work in organizational contexts that enable the organization to gain a competitive advantage over the environment in which it operates. Corroborating the very nature of the organization, this integration of humans resources with other areas of the organization enables the practice of actions that foster creativity and innovation of its employees and the development and improvement of its processes to act in accordance with the market and its customers as well as offer solutions to the Brazilian society of research, development and innovation for sustainable agriculture.

Keywords: human resources, organizational learning, teamwork, organizational culture, research and development.

1. Introdução

As constantes mudanças impostas pelo ambiente competitivo refletem diretamente no contexto organizacional, forçando as organizações a reverem e ajustarem constantemente suas estratégias e modelos de gestão, alinhando seus processos e suas competências ao cenário em que a organização está inserida. Lacombe e Chu (2008) destacam que a estratégia escolhida por uma organização, associada aos recursos disponíveis e ao grau de influência dos diversos fatores institucionais podem ter grande impacto na implementação das políticas e práticas de recursos humanos e nos resultados.

Esse novo contexto organizacional determina que a área de recursos humanos participe mais ativamente da formulação e execução das estratégias da organização. Santos (1998), a partir da compreensão das bases estratégi-

cas de negócios, considera três propósitos principais ou dimensões competitivas determinantes para a gestão de recursos humanos:

- constituição de redes de trabalho que possibilitem a integração de competências, habilidades e tecnologias em competências essenciais relacionadas às vantagens competitivas da estratégia empresarial;
- a renovação de competências profissionais de seu corpo de funcionários como um todo, que constitui a aprendizagem organizacional; e
- a gestão da cultura organizacional, enquanto concepção e monitorização de valores organizacionais que sirvam para orientar e coordenar os trabalhos dos vários especialistas profissionais e das respectivas equipes, ao invés de se buscar qualquer outro tipo de padronização.

A visão da área de recursos humanos como estratégica para as organizações também tem sido objeto de discussão na área pública nesses últimos anos. A importância do capital humano para a qualidade dos serviços públicos e para o cumprimento da missão das instituições públicas tem sido enfatizada pelos gestores públicos. Dessa forma, há uma percepção consensual de que a nova abordagem de administração pública integra conhecimentos interdisciplinares e experiências adquiridas em gestão de negócios e outras disciplinas que aumentam o seu desempenho (VIGODA-GADOT e MEIRI, 2008).

No entanto, para Pichault (2007), grande parte dos problemas encontrados no gerenciamento de recursos humanos das organizações públicas está na falta de coerência entre as reformas internas das práticas de recursos humanos em seu próprio contexto em que é introduzido e seu processo de execução. Schikmann (2010) destaca que a forma de gestão dos recursos humanos realizada na maioria das organizações públicas se deve a um conjunto de características comuns:

- rigidez imposta pela legislação que impede a implementação de muitas das possíveis soluções para determinados problemas;
- desvinculação da visão do cidadão como destinatário do serviço público por parte das organizações públicas e a descrença do próprio cidadão em relação ao papel do serviço público como forma de solução para seus problemas;
- pouca ênfase no desempenho adequado vinculado a realização do trabalho;
- mecanismos de remuneração que desvinculam os vencimentos do desempenho desestimulando os funcionários a melhorar seu desempenho, uma vez que a remuneração independe desse fator;
- limites à postura inovativa em função da própria rigidez e limitações da legislação;
- poucos mecanismos de planejamento conduzindo a uma atuação voltada para o cumprimento das tarefas do dia a dia, sem preocupação com um planejamento que contemple uma visão para o curto, médio e longo prazo;
- pouca preocupação com a gestão, não havendo uma cultura de monitoramento de resultados, feedback e envolvimento dos funcionários na melhoria contínua da gestão;
- rotatividade na ocupação de posições de chefia apresentando intensa alternância entre os membros da equipe de trabalho ou do órgão; e
- utilização da gratificação como forma improvisada de compensação à impossibilidade de aumento salarial.

Ainda, segundo a autora, em muitas organizações públicas, a área de recursos humanos executa atividades relacionadas ao antigo departamento de pessoal, relegando a segundo plano o planejamento de ações e a definição de metas para a área alinhadas aos objetivos estratégicos da organização.

Considerando a carência de estudos empíricos associado à necessidade de pesquisas acadêmicas relacionadas às organizações públicas, este artigo tem o objetivo de avaliar a inserção da área de recursos humanos de uma empresa pública de pesquisa, desenvolvimento e inovação no processo estratégico da organização, bem como verificar a contribuição das dimensões estratégicas da gestão de recursos humanos e qual a intensidade que essas dimensões estão presentes nesse processo.

2. Materiais e Métodos

Para atingir os objetivos propostos neste artigo foi realizada uma pesquisa de natureza exploratória com a aplicação de questionários aos funcionários e gerentes de uma empresa pública de pesquisa, desenvolvimento e inovação, com amostras representativas dos cargos constantes do plano de carreira, de modo a diagnosticar o grau de compreensão e envolvimento nas questões relativas às dimensões competitivas de recursos humanos da empresa.

Os questionários foram auto-administrados, sendo respondidos sem a presença do pesquisador que, segundo Marconí e Lakatos (2011), apresentam uma série de vantagens como maior número de pessoas atingidas simultaneamente, abrangência geográfica mais ampla, economia de pessoal tanto em adestramento quanto em economia de tempo, obtenção de respostas mais rápidas e precisas, maior liberdade nas respostas em razão do anonimato, maior segurança pela não identificação do respondente, menor risco de distorção pela não influência do pesquisador, maior tempo para resposta e em horário mais favorável, maior uniformidade na avaliação em virtude da natureza impessoal do instrumento e obtenção de respostas que materialmente seriam inacessíveis.

As questões contempladas no questionário foram definidas para receberem respostas fechadas, ou seja, os respondentes escolheram entre um número determinado de respostas previamente definidas pelo pesquisador (HAIR JR. et al., 2005). Para medir as respostas apresentadas ao questionário foi utilizada a escala *Likert* de sete pontos, distribuída em um extremo com a opção de resposta “concordo plenamente” e no outro extremo a opção “discordo totalmente”.

A partir das definições iniciais do instrumento de coleta de dados, foi elaborada a primeira versão do questionário e disponibilizada a um grupo restrito de vinte pessoas solicitando que respondessem ao questionário e fizessem comentários e recomendações sobre a clareza e objetividade das questões, apontando melhorias que jul-

gassem pertinentes (SYNODINOS, 2003; HILL e HILL, 2009; HAIR JR., 2005; MARCONI E LAKATOS, 2011), com o objetivo de eliminar possíveis falhas, como inconsistência ou complexidade das questões, ambigüidade ou linguagem inacessível, perguntas supérfluas ou que causem embaraço ao informante (MARCONI E LAKATOS, 2011).

A partir das respostas obtidas, procedeu-se a tabulação dos dados no software *Social Package for Social Science (SPSS)* para verificar a confiabilidade dos dados pelo processamento do coeficiente Alpha de Cronbach. O resultado obtido do coeficiente foi 0,9479 considerado excelente para avaliar a confiabilidade dos dados apresentados (HILL e HILL, 2009; HAIR JR. et, 2005).

Desta forma, após a validação do questionário apresentado no pré-teste, obteve-se a versão final. Os questionários foram elaborados e disponibilizados via “Web” por meio do software eletrônico denominado *Academic Survey System and Evaluation Tool – ASSET*, que possibilita a implementação e aplicação de questionários e análises estatísticas dos resultados e também oferece a possibilidade de exportação dos dados em arquivos para utilização em software estatísticos.

Os questionários não foram identificados em termos nominais, constando apenas dados que identificaram o perfil do respondente. O encaminhamento do link de acesso ao questionário para os respondentes foi realizado por meio de correio eletrônico aos endereços individuais dos empregados, juntamente com algumas informações sobre o site onde estava hospedado o questionário e sua própria operacionalização. Foram obtidas 125 (cento e vinte e cinco) respostas e agrupadas em uma base de dados no software *Statistical Package for the Social Sciences (SPSS)*, pacote estatístico recomendado para o processamento de dados quantitativos relativos a temas de gestão (HAIR JR. et al., 2005).

A análise estatística dos dados também foi realizada no software *SPSS*, procedendo-se a análise descritiva em termos de percentuais de resposta das variáveis de caracterização, média, desvio padrão, variância e análise de distribuição da curva normal para as variáveis conceituais. Verificou-se o comportamento das variáveis individualmente em função de sua frequência, de acordo com os conceitos teóricos.

3. Resultados e Discussão

Os dados coletados e ordenados foram analisados no *SPSS* em termos das distribuições de frequência. O diagnóstico de normalidade foi verificado pela visualização gráfica dos histogramas e gráficos de probabilidade normal de cada variável, resultando em uma quantidade de 14 (quatorze) variáveis para medirem os conceitos específicos.

A partir dessas variáveis finais foi verificada a intensidade de frequência observada com a aplicação do questionário para cada uma das questões relacionadas aos conceitos de recursos humanos, conforme apresentada na Tabela 1.

Todos os conceitos específicos constantes na Tabela 1 apresentam maior intensidade de concordância para as questões relacionadas aos conceitos de recursos humanos demonstrando a presença das dimensões estratégicas de recursos humanos, que contribuem para o alcance dos objetivos da área, alinhada ao modelo estratégico de negócios da organização.

As questões relacionadas ao alinhamento estratégico da área de recursos humanos apresentaram predominância de concordância para ambos os conceitos de parceria estratégica e inovação e criatividade, demonstrando que a área é conhecedora de suas contribuições e resultados esperados para a estratégia de negócios da organização, bem como parte integrante desta estratégia. A predominância de concordância no conceito de inovação e criatividade corrobora a própria natureza da empresa pesquisada como uma organização de pesquisa, desenvolvimento e inovação, reforçando o incentivo que a empresa oferece à inovação e criatividade em todas as suas áreas.

Tabela 1. Intensidade de concordância para os conceitos de recursos humanos.

Conceitos amplos	Conceitos específicos	Concordo Totalmente	2	3	4	5	6	Discordo Totalmente
Alinhamento estratégico	Parceria estratégica	19,4	23,4	20,2	18,5	11,3	4	3,2
	Inovação e criatividade	7,3	26,8	23,6	18,7	13	4,1	6,5
Trabalho em equipe	Composição	17,7	20,2	21,8	14,5	19,4	5,6	0,8
	Objetivos	15,3	17	28,2	18,6	16,1	3,2	1,6
	Treinamento	4,9	17,9	27,6	22	13,8	11,4	2,4
	Organização do trabalho	12,9	23,4	19,3	22,6	13,7	8,1	0
Aprendizagem organizacional	Ambiente	9,7	24,2	20,2	21,8	13,7	5,6	4,8
	Estrutura	10,5	27,4	28,2	15,3	11,3	5,7	1,6
	Capacidade de aprendizagem	3,3	22,8	15,4	24,4	17,9	13	3,2
	Cultura	7,2	24,2	23,4	21,8	12,9	8,9	1,6
Cultura organizacional	Estratégia	17,1	36,6	17,9	13,8	10,6	3,2	0,8
	Comportamento	7,3	33,3	22,8	19,5	9,8	3,2	4,1
	Inovação	7,3	23,6	26	23,6	9,8	6,5	3,2

Nas questões relativas à dimensão de trabalho em equipe os conceitos que obtiveram maior intensidade de concordância foram referentes à composição e objetivos das equipes, seguidos da organização do trabalho dessas equipes e o treinamento em contextos organizacionais. A natureza da organização na indução de pesquisas em áreas de interesse da empresa e da sociedade, com criação de carteiras de projetos com características específicas quanto à estrutura de suas equipes (interdisciplinar) e arranjos institucionais (multi-institucionais) corroboram a concordância com a composição, objetivos e organização do trabalho das equipes.

Na dimensão de Aprendizagem Organizacional o conceito de Estrutura apresentou maior incidência de concordância por parte dos respondentes, seguido da Cultura, Ambiente e Capacidade de Aprendizagem. Novamente, a natureza da empresa possibilita aos empregados a aplicação de seus conhecimentos oriundos de múltiplos processos de aprendizagem tanto individual como nos grupos de pesquisa, possibilitando uma maior compreensão do ambiente e da organização, bem como a cultura da empresa que proporciona aos empregados uma visão sistêmica da organização, contemplando todas as áreas funcionais.

O conceito de Cultura Organizacional apresentou maior incidência de concordância para o conceito específico de Estratégia. Ações realizadas pela empresa justificam esta associação de seus empregados aos objetivos, missão e valores, com monitoramento da cultura por meio das pesquisas de clima organizacional, exercício de seu planejamento estratégico, por meio de seus Planos Diretores, com o envolvimento dos empregados na sua elaboração atuando, de forma participativa, como reforçadores da cultura e da consecução da estratégia de negócios.

4. Conclusões

As análises dos dados evidenciaram a inserção da área de recursos humanos no processo estratégico da organização, bem como seu papel e resultados esperados para a estratégia de negócios da organização. A dimensão estratégica referente ao trabalho em equipe apresentou maior contribuição para a área de recursos humanos, com a integração das competências existentes nas diversas unidades de pesquisa da empresa.

Esses resultados demonstram a importância da área de recursos humanos como parceiro estratégico, principalmente no desenvolvimento de competências e na realização de capacitações necessárias com o objetivo de proporcionar aos seus empregados a capacidade de atuar em contextos organizacionais que possibilitem à organização obter vantagem competitiva frente ao ambiente em que está inserida.

Corroborando a própria natureza da organização, que realiza processos de inovação e gestão do conhecimento, a integração da área de recursos humanos com as demais áreas da organização, possibilita o desenvolvimento de ações que fomentam a criatividade e inovação de seus empregados e o desenvolvimento e melhoria dos processos organizacionais proporcionando à organização atuar de maneira integrada ao mercado e seus clientes, bem como oferecer à sociedade brasileira soluções de pesquisa, desenvolvimento e inovação para a sustentabilidade da agricultura.

Referências

- HAIR JR., J. et al. Fundamentos de métodos de pesquisa em administração. Porto Alegre: Bookman, 2005.
- HILL, M.M.; HILL, A. Investigação por questionário. Lisboa: Sílabo, 2009.
- LACOMBE, B.M.B.; CHU, R.A. Políticas e práticas de gestão de pessoas: as abordagens estratégica e institucional. *Revista de Administração de Empresas*, v.48, n.1, p.26-35, jan./mar, 2008.
- MARCONI, M.A.; LAKATOS, E.M. Técnicas de pesquisa. São Paulo: Editora Atlas, 2011.
- PICHAULT, F. HRM-based reforms in public organisations: problems and perspectives. *Human Resource Management Journal*, v.17, n.2, p.265-282, 2007.
- SANTOS, F.C.A. Dimensões competitivas da estratégia de recursos humanos: a importância para a gestão estratégica de negócios em empresas manufatureiras. 339 p. Tese (Doutorado) – Escola de Administração de Empresas de São Paulo, Fundação Getúlio Vargas, São Paulo, 1998.
- SCHIKMANN, R. Gestão estratégica de pessoas: bases para a concepção do curso de especialização em gestão de pessoas no serviço público. In: *Gestão de pessoas: bases teóricas e experiências no setor público*. Brasília: ENAP, 2010.
- SCHJOEDT, L.; KRAUS, S. Entrepreneurial teams: definition and performance factors. *Management Research News*, v.32, n.6, p.513-524, 2009.
- SYNODINOS, N.E. The art of questionnaire construction: some important considerations for manufacturing studies. *Integrated Manufacturing Systems*, v.14, n.3, p.221-237, 2003.
- VIGODA-GADOT, E.; MEIRI, S. New public management values and person-organization fit: a socio-psychology approach and empirical examination among public sector personnel. *Public Administration*, v.86, n.1, p.111-131, 2008.



AVALIAÇÃO DAS ESTRATÉGIAS DE COMUNICAÇÃO CIENTÍFICA DA REDE DE PESQUISA EM AGRICULTURA DE PRECISÃO DA EMBRAPA

A.C.C. Bernardi¹, C.V.P. Fragalle¹, E.P. Fragalle², J.C. Silva², R.Y. Inamasu²

(1) Pecuária Sudeste, Rodovia Washington Luiz, km 234, 13560-970, São Carlos, SP,
alberto.bernardi@embrapa.br, cristiane.fragalle@embrapa.br

(2) Embrapa Instrumentação, Rua XV de Novembro, 1452, 13560-970, São Carlos, SP,
edilson.fragalle@embrapa.br, joana.silva@embrapa.br, reicardo.inamasu@embrapa.br

Resumo: A popularização do conhecimento científico é a ponte de acesso da sociedade aos avanços técnico-científicos. O desafio está em ampliar os meios, canais e processos de relacionamento e informação com a sociedade e decodificar os assuntos científicos para um formato que torne o conhecimento acessível. A Rede Agricultura de Precisão da Embrapa tem utilizado estratégias de comunicação nas tradicionais e novas mídias, como forma de buscar a aproximação com diversos públicos, contribuindo com a construção de uma consciência crítica da sociedade brasileira. O objetivo deste artigo é apresentar e avaliar os resultados destas estratégias como a homepage, vídeos didáticos e reportagens na mídia. A divulgação dos resultados das pesquisas tem sido uma forma eficiente da equipe do projeto aproximar-se da sociedade, mostrando a geração de conhecimento em AP feita no País pela Embrapa e seus parceiros. Contribui com o fortalecimento e divulgação do conceito de AP como ferramenta gerencial para produtores e provedores de serviços e também é uma forma de prestação de contas à sociedade, indicando o destino dos recursos alocados para pesquisa.

Palavras-chave: comunicação científica, transferência de tecnologia, Google Analytics, Youtube, novas mídias.

EVALUATION OF STRATEGIES FOR SCIENTIFIC COMMUNICATION OF EMBRAPA'S PRECISION AGRICULTURE RESEARCH NETWORK

Abstract: Scientific knowledge popularization is the way to the society access technical scientific advances. The challenge is to increase the means, channels and processes of information and relationship with society and decode scientific issues into a format that makes knowledge accessible. The Embrapa's Precision Agriculture Network has been used scientific communication strategies at the traditional and new media, as a way of approach with various stakeholders, contributing to the construction of a critical conscience of Brazilian society. The aim of this paper is to present and evaluate the results of these strategies in scientific communication such as the website, educational videos and media reports. The release of research results has been an efficient way of the project team approach the society by showing the generation of PA knowledge in made in the country by Embrapa and partners. It can contribute to the strengthening and promotion of the concept of AP as a management tool for producers and service providers. It is also a form of accountability to society, indicating the destination of the financial resources.

Keywords: scientific communication, technological transfer, Google Analytics, Youtube, new media.

1. Introdução

A comunicação contribui para a popularização da ciência, se tornando a porta de acesso da sociedade aos avanços técnicos científicos obtidos nos laboratórios e campos experimentais dos centros de pesquisa e universidades, levando ao aprofundamento da consciência pública sobre o valor da ciência. Para tanto é necessário tornar público como estes conhecimentos e suas aplicações tem impacto no ambiente ou na vida cotidiana. A Rede Agricultura de Precisão (AP) da Embrapa tem trabalhado na consolidação do conceito de que a AP é uma postura gerencial que leva em conta a variabilidade espacial da propriedade para maximizar o retorno econômico e minimizar riscos de dano ao meio ambiente (Inamasu et al., 2011).

Como forma de reforçar a percepção pública deste conceito da Agricultura de Precisão, Fragalle & Fonseca Júnior (2011) propuseram a utilização de várias ferramentas de comunicação, como estratégia de aproximação e relacionamento com os públicos. As ferramentas para comunicação da Rede AP indicadas incluíam a veiculação de matérias na mídia; apresentação de resultados em feiras e exposições agropecuárias; distribuição de material institucional; divulgação de vídeos no Youtube e criação de um site próprio da Rede.

As organizações de ensino e pesquisa têm utilizado cada vez mais a internet como o veículo para a divulgação dos resultados de pesquisa, compartilhamento de conhecimento, e criação de redes de relacionamento (Greenhow et al., 2009) e engajamento de seus públicos. Um das formas de buscar o aperfeiçoamento do uso de sítios e

páginas da internet pode ser por meio da medição, coleta e análise dos dados de navegação. Para este fim existem softwares de análise da Web, como o Google Analytics que permitem traduzir em métricas a atividade específica em um site (Ledford & Tyler, 2007). Vídeos educativos já vêm sendo utilizado há muito tempo, e com evolução tecnológica de equipamentos e softwares a facilidade para criá-los está cada vez maior. A publicação, acesso e abrangência da divulgação dos vídeos aumentaram muito a partir de 2005 com a criação do Youtube, uma janela da nova geração Web 2.0, que pode ser usado como eficiente ferramenta de ensino (Greenhow et al., 2009; Jones & Cuthrell, 2011). Conectividade, redes, sistemas de comunicação móvel e a convergência digital entre telefone, internet, rádio e TV estão mudando as estratégias e ferramentas de comunicação.

Os canais de comunicação especializados ou segmentados são a alternativa da sociedade para entrarem em contato com a ciência, e consequentemente seus produtos e propostas. Por isso, para que a divulgação científica ocorra de forma eficiente, é essencial que as informações sejam transmitidas de forma clara, simples, direta e de fácil entendimento, para que se tornem acessíveis ao grande público. Neste aspecto, o jornalismo científico exerce importante papel na decodificação dos assuntos científicos para uma linguagem que torne o conhecimento acessível aos demais públicos (Adeodato, 1987). A divulgação dos avanços técnico-científicos e seus impactos econômicos, sociais e ambientais, tanto por pesquisadores, como por jornalistas científicos, podem contribuir de forma decisiva para a construção de uma consciência crítica da sociedade brasileira. Assim, o jornalismo científico pode exercer o papel de facilitador na construção da cidadania (Oliveira, 2002). O objetivo deste trabalho é o de apresentar e avaliar os resultados das estratégias de divulgação científica adotadas pela Rede AP.

2. Material e Métodos

Em abril de 2010 foi lançado site próprio da Rede AP (<http://www.embrapa.br/agriculturadeprecisao>). A homepage foi estruturada e organizada com base no servidor de aplicação Zope 2.9.5/Plone 2.5/Python 2.4.3. Plone é um sistema de gestão de conteúdo (CMS - Content management system) acessado via browser (McKay, 2004).

A ferramenta digital Google Analytics (Clifton, 2008) foi utilizada para monitorar o site e fornecer os registros das navegações. Por meio de um código fonte gratuito e instalado no site foi possível o levantamento de informações sobre o perfil dos visitantes, e geração de relatórios sobre o conteúdo pesquisado dentro da página. Para divulgar os resultados e conceitos da AP foram criados vídeos para a internet. Esses vídeos reúnem depoimentos de especialistas (membros do projeto e parceiros externos) sobre temas da AP e também sobre as diferentes culturas pesquisadas, como milho, soja, algodão, arroz, cana, silvicultura, pêssego, maçã, e sistema de integração lavoura-pecuária. A partir de entrevistas com os especialistas foram editados os vídeos, com duração entre 1 e 3 min, utilizando o software Adobe Premiere Pro CS5.5. Para divulgar os vídeos didáticos da Rede AP foi utilizado o serviço gratuito de publicação de vídeos Youtube. Em 21/11/2011 foi lançado o canal de vídeos (<http://www.youtube.com/redeapvideos#p/u>), no qual estão reunidos 27 vídeos. A veiculação de matérias na mídia (jornais, rádio, revistas, televisão, internet) tem sido estimulada por meio dos Núcleos de Comunicação Organizacional das Unidades da Embrapa participantes da Rede AP.

3. Resultados e Discussão

A página do projeto tem servido para prover meios eletrônicos de acesso dos usuários externos para atualização de dados. Esta atividade está apoiando a execução do projeto, tanto na disseminação das informações geradas, para o público externo, quanto na gestão das atividades e interação entre os membros da equipe. Desse modo, a homepage tem feito a socialização dos conhecimentos gerados a partir deste projeto de pesquisa, bem como a disponibilização de informações já existentes em publicações e sites referentes à temática AP. Para alcançar grande público estão sendo implementadas ações de divulgação do site e da Rede AP. Perante isso, o desenvolvimento da página da web constitui-se como importante veículo de difusão do conhecimento, tornando-o acessível a um grande número de pessoas e auxiliando as ações dos pesquisadores envolvidos no projeto. Com base nos relatórios gerados pelo Google Analytics, observa-se que site da Rede AP entre o lançamento, abril de 2010, até setembro de 2014 recebeu mais de 72 mil acessos, com cerca de 226 mil visualizações de páginas (Tabela 1). Até setembro de 2014 o total de visitantes foi de 54,4 mil, sendo que cerca de 26% destes retornaram ao site. Cada visitante visualizou em média 3,1 páginas por visita. Interessante também destacar o crescimento na procura pelo site desde o seu lançamento até a presente data, uma vez que o número de visitantes saltou de 1,2 mil no primeiro ano para cerca de 20 mil no quarto ano de avaliação. Isso indica que o conteúdo que está sendo lançado tem atingido às expectativas, pois a procura pelo site tem sido crescente no período analisado.

Nestes relatórios também foi possível detectar a origem dos acessos. A Tabela 2 indica que o Brasil é, naturalmente, a origem da maioria dos acessos. Porém, observa-se que visitantes dos EUA, Portugal, Paraguai, Colômbia e Argentina também acessaram o site. Estas visitas ocorreram, apesar da maioria das páginas estarem em

português, havendo apenas um resumo em espanhol (<http://www.macroprograma1.cnptia.embrapa.br/redeap2/red-de-investigacion-en-agricultura-de-precision>) e outro em inglês (<http://www.macroprograma1.cnptia.embrapa.br/redeap2/english-version>). Com relação aos estados brasileiros, São Paulo lidera os acessos, seguido por RS, PR, MG e GO (Tabela 2). Interessante destacar que todos os outros estados também acessaram as páginas da Rede AP.

Tabela 1. Visitas à página da Rede AP (entre abril/10 e setembro/2014).

Ano	Visitas	Visitantes	Acessos	Páginas/ visita	Tempo médio (min)	Novas visitas (%)	Rejeição (%)
2010	2.263	1.612	9.308	4,11	3:02	70,2	55,9
2011	6.229	4.482	22.182	3,56	2:32	70,8	62,2
2012	23.550	16.953	84.778	3,60	4:16	71,2	58,1
2013	26.011	20.143	72.690	2,79	03:16	76,5	64,6
2014	14.343	11.278	37.368	2,61	2:47	77,3	66,4
Total	72.396	54.468	226.326	3,13	3:25	74,2	62,4

A Figura 1A ilustra o número de reportagens na mídia (jornais, rádio, revistas, televisão, internet) entre 2009 e 2014. No período, foram publicadas mais de 500 reportagens na mídia com referências aos trabalhos desenvolvidos pela equipe de pesquisa. Observa-se que houve aumento significativo desde o ano de 2009, quando oito notícias da aprovação do projeto foram publicadas, até o final de 2012, quando a Rede estava em pleno funcionamento e consolidada e 158 notícias foram publicadas. Até o momento (setembro/2014) o levantamento indicou que foram publicadas outras 93 notícias. As notícias geradas, desde o início da Rede AP até o momento somam 500 reportagens. Os resultados indicam que com a consolidação das ações de pesquisa da Rede AP no período do projeto, houve maior geração de resultados e consequentemente a divulgação acompanhou este crescimento.

Tabela 2. Países e estados brasileiros de origem das visitas à página da Rede AP (entre abril/10 e setembro/2014).

País/território		Visitas	% de Visitas	Estados Brasileiros		Visitas	% de Visitas
1.	Brasil	64.669	89,7	1.	São Paulo	18.043	27,9
2.	Estados Unidos	1.515	2,1	2.	Rio Grande do Sul	9.371	14,5
3.	Portugal	1.442	2,0	3.	Paraná	6.957	10,8
4.	Não identificados	935	1,3	4.	Minas Gerais	5.819	9,1
5.	Paraguai	451	0,6	5.	Goiás	2.873	4,4
6.	Colômbia	392	0,5	6.	Mato Grosso	2.641	4,1
7.	Argentina	329	0,5	7.	Distrito Federal	2.325	3,6
8.	Moçambique	182	0,3	8.	Mato Grosso do Sul	2.220	3,4
9.	Espanha	181	0,3	9.	Santa Catarina	2.162	3,3
10.	Índia	153	0,2	10.	Rio de Janeiro	1.955	3,0

As mídias sociais podem aproximar a ciência do público, facilitando a apropriação das ideias. No contexto, em que cada vez mais internautas preferem ver vídeos a ler textos na internet, estes são considerados uma boa estratégia para maior capilaridade com os públicos. Os acessos aos vídeos da Rede AP (<http://www.youtube.com/redeapvideos#p/u>) comprovam a preferência do público. O formato destes vídeos, sobre os conceitos de AP, provavelmente são mais amigáveis para o receptor, que os vídeos técnicos de maior duração. O alto número de visualizações (cerca de 20 mil) confirmam isso (Figura 1B). A procura pelos vídeos tem sido crescente, confirmando ser esta uma eficiente estratégia de comunicação, conforme já havia sido indicado por Greenhow et al. (2009) e Jones & Cuthrell (2011). Além disso, o acesso aos vídeos pode fornecer ainda outras informações, sobre o interesse do público nos temas apresentados. Esta informação poderá ainda direcionar ações futuras de pesquisa e de comunicação em AP.

4. Conclusões

A divulgação dos resultados das pesquisas tem sido uma forma eficiente da equipe do projeto aproximar-se da sociedade, mostrando a geração de conhecimento em AP feita no País pela Embrapa e seus parceiros. Contribui com o fortalecimento e divulgação do conceito de AP como ferramenta gerencial para produtores e provedores de serviços e também é uma forma de prestação de contas à sociedade, indicando o destino dos recursos alocados para pesquisa.

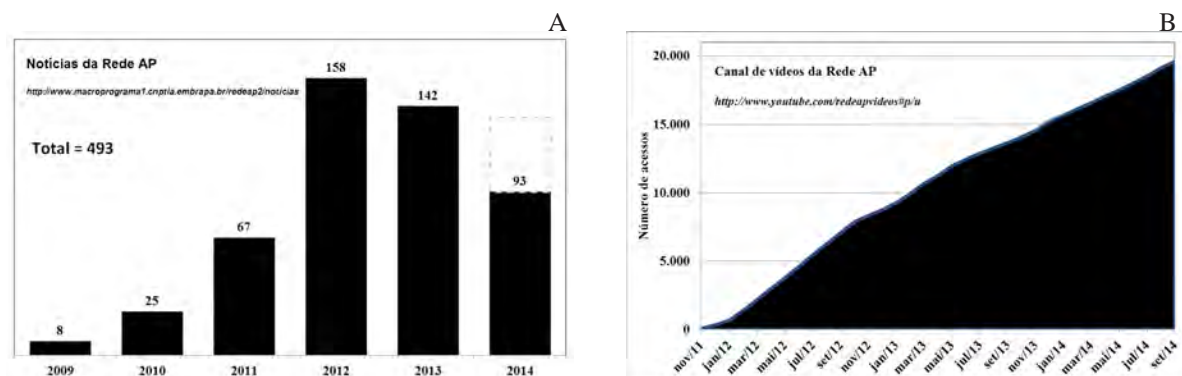


Figura 1. Número de reportagens na mídia sobre a Rede AP (A) e número de acessos aos vídeos da Rede AP no Youtube (B).

Referências

- ADEODATO, S. O conceito de jornalismo científico teoria e prática. In: II SEMINÁRIO BRASILEIRO DE DIVULGAÇÃO CIENTÍFICA. 10º CONGRESSO INTERCOM, 1987, Rio de Janeiro, Proceedings...1987.
- CLIFTON, B. Advanced Web Metrics with Google Analytics. Wiley: New York, 2008.
- FRAGALLE, E. P.; FONSECA JUNIOR, W. C. Comunicação e Agricultura de Precisão: similaridade nas diferenças. In: INAMASU, R. Y.; NAIME, J. M.; RESENDE, A. V.; BASSOI, L. H.; BERNARDI, A. C. C. (Ed.). Agricultura de precisão: um novo olhar. São Carlos: Embrapa Instrumentação, 2011. p. 303-306.
- GREENHOW, C.; ROBELIA, B.; HUGHES, J. Web 2.0 and classroom research: What path should we take now? Educational Researcher, v.38,n.4, p.246-259, 2009.
- INAMASU, R. Y.; BERNARDI, A. C. C.; VAZ, C. M. P.; NAIME, J. M.; QUEIROS, L. R.; RESENDE, A. V.; VILELA, M. de F.; JORGE, L. A. C.; BASSOI, L. H.; PEREZ, N. B.; FRAGALLE, E. P. Agricultura de precisão para a sustentabilidade de sistemas produtivos do agronegócio brasileiro. In: INAMASU, R. Y.; NAIME, J. de M.; RESENDE, A. V. de; BASSOI, L. H.; BERNARDI, A. C. de C. (Ed.). Agricultura de precisão: um novo olhar. São Carlos: Embrapa Instrumentação, 2011. p. 14-26.
- JONES, T.; CUTHRELL, K. YouTube: Educational potentials and pitfalls. Computers in the Schools, v.28, n.1, p.75-85, 2011.
- LEDFORD, J., TYLER, M. Google analytics 2.0. Indianapolis: Wiley Publishing Inc., 2007.
- MCKAY, A. The definitive guide to Plone. New York: Apress, 2004.
- OLIVEIRA, F. Jornalismo científico. São Paulo: Contexto, 2002.



POTENCIAL DE MERCADO E VIABILIDADE ECONÔMICA: ESTUDOS FUNDAMENTAIS NO PROCESSO DE TRANSFÊRENCIA DE TECNOLOGIAS

M.P. Eduardo¹, A.G. Calbo¹

(1) Embrapa Instrumentação, Rua XV de Novembro, 1452, 13560-970, São Carlos, SP,
marisa.eduardo@embrapa.br, adonai.calbo@embrapa.br

Resumo: Face aos desafios do processo de transferência de tecnologia, este artigo tem como objetivo evidenciar a importância de se dimensionar o potencial de mercado e a viabilidade econômica de uma tecnologia. Através de uma abordagem prática, o artigo traz como base um estudo realizado para sensores de irrigação sítio-específica de plantas, desenvolvidos pela Embrapa juntamente com parceiros externos, destacando as principais informações levantadas e demonstrando a importância desses estudos como instrumento de argumentação e convencimento de parceiros que tenham interesse em finalizar e explorar comercialmente uma tecnologia.

Palavras-chave: mercado, inovação, transferência de tecnologia, sensores de irrigação, viabilidade econômica.

MARKET POTENTIAL AND ECONOMIC VIABILITY: FUNDAMENTAL STUDIES ON THE TECHNOLOGY TRANSFER PROCESS

Abstract: Facing the challenges of the technology transfer process, this article aims to highlight the importance to measure the size of the market potential and economic viability of a technology. Through a hands-on approach, the article is back based on a study carried out for specific sensors dedicated to plant irrigation processes, developed by Embrapa together with external partners, highlighting the main information gathered and demonstrating the importance of these studies as a tool of argumentation and persuasion of partners who are interested in finalizing and commercially exploit a technology.

Keywords: market, innovation, technology transfer, irrigation sensors, economic viability.

1. Introdução

A Embrapa Instrumentação detém depósitos de patentes para manejo de irrigação dependentes do estado da água do solo e da planta. Entretanto, a partir da elaboração de um plano de *marketing*, observou-se a necessidade de buscar parceria para o desenvolvimento de um sistema de irrigação localizada, com relevantes características competitivas como elevada resistência ao entupimento, menor consumo de energia, resposta automática ao estado da água no solo e baixo custo unitário. O objeto da parceria é o desenvolvimento de um *Sistema de Injeção Magnética e Pneumática para Irrigação Sítio-Específica de Plantas* que libera a irrigação sempre que um sensor pneumático de estado da água no solo se torne permeável à passagem de ar. O público-alvo para esse sistema se encontra em fruticultura, cultivo de plantas perenes e em aplicações localizadas de irrigação ao paisagismo.

No mercado de ciência e tecnologia, a pesquisa agropecuária é realizada, essencialmente, por meio de ações técnico-científicas que abrangem as áreas de geração, desenvolvimento e transferência de tecnologias (Embrapa, 1998). O processo de inovação somente estará completo se a etapa de transferência ocorrer de maneira eficiente para que as tecnologias cheguem ao usuário final.

Nesse contexto, é cada vez mais comum e inevitável a busca de competências de diferentes instituições, tanto públicas quanto privadas, objetivando a consolidação do processo de inovação. A articulação junto a parceiros externos e torna-se estratégica para viabilizar a chegada de tecnologias ao seu público-alvo, entretanto, para que essa relação se estabeleça, é extremamente importante o conhecimento do mercado onde se atua ou se pretende atuar.

O estudo de mercado consiste no processo sistemático de recolha, análise e divulgação de dados e informações, relevantes para uma situação específica que uma empresa enfrenta (KOTLER; KELLER, 2012). Tem como finalidade a obtenção de informações e a contextualização de um setor para auxiliar a tomada de decisões. O objetivo deste trabalho consiste em apresentar a importância de um estudo de mercado para sensores de irrigação sítio-específica de plantas, contemplando seu potencial e sua viabilidade econômica como instrumento de argumentação e convencimento de parceiros que tenham interesse em finalizar e explorar comercialmente uma tecnologia, efetivando assim o processo de transferência de tecnologia.

2. Materiais e Métodos

Este trabalho foi fundamentado em um estudo de mercado realizado para sensores de irrigação sítio-específica de plantas que caracterizou o potencial de mercado e a viabilidade econômica dessas tecnologias.

A metodologia de pesquisa utilizada para este estudo é do tipo exploratória, descritiva e de caráter quantitativo. Trata-se de um exercício de busca, exploração, compilação e análise de dados e informações relevantes ao mercado que se deseja conhecer, em bases de dados como IBGE (Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística), ANA (Agência Nacional das Águas), IAC (Instituto Agrônomo), entre outros.

Para o dimensionamento da viabilidade econômica, foi utilizada uma equação simples sugerida por Anthony (2012). O autor do livro *The Little Black Book of Innovation*, publicado por Harvard Business Review Press, descreve uma maneira rápida de estimar o potencial financeiro de uma ideia (produto) através da multiplicação de quatro indicadores: população, penetração, preço e frequência de compra.

3. Resultados e Discussão

3.1. Potencial de mercado

O último levantamento realizado pela ANA, em 2013, apontou que 5,8 milhões de hectares são irrigados no país. Essa área é 23% maior que a aferida em 2006 (4,4 milhões de hectares). Apesar do crescimento significativo dos últimos anos, o país está longe de atingir a sua capacidade de área irrigada. A ANA projeta que o sistema de uso de água de rios tem potencial para ocupar 29,6 milhões de hectares. A média de áreas irrigadas no Brasil cresce entre 120 e 200 mil hectares/ano.

No Censo Agropecuário de 2006, elaborado pelo IBGE, a área irrigada no país compreendeu 4,45 milhões de hectares, sendo que 6,3% dos estabelecimentos do país usaram técnicas de irrigação (por inundação, infiltração, aspersão ou semelhante) como pode ser observado na tabela 1, cobrindo apenas 1,3% da área total ocupada pelos estabelecimentos agropecuários.

Comparando-se os dois últimos censos agropecuários (dez anos de intervalo), houve um aumento de 39% no número de estabelecimentos que declararam utilizar irrigação e de 42% no total da área irrigada no País.

Tabela 01: Tipos de irrigação, número de estabelecimentos e área irrigada.

Estabelecimentos que utilizam irrigação			
Método utilizado	Inundação	Estabelecimentos	Nº 36.096
			% 11
		Área (ha)	ha 1.084.736
	Sulcos		% 24
		Estabelecimentos	Nº 34.060
			% 10
		Área (ha)	ha 256.668
	Aspersão (pivô central)		% 6
		Estabelecimentos	Nº 3.333
			% 1
		Área (ha)	ha 840.048
	Aspersão (outros métodos de aspersão)		% 19
		Estabelecimentos	Nº 120.626
			% 37
	Localizado (gotejamento, microaspersão, etc)	Área (ha)	ha 1.572.960
			% 35
		Estabelecimentos	Nº 41.202
	Outros Métodos de Irrigação (molhação, rega, entre outros)		% 13
		Área (ha)	ha 327.867
			% 7
		Estabelecimentos	Nº 109.158
			% 33
		Área (ha)	ha 371.647
			% 8

Fonte: Censo Agropecuário (IBGE, 2006).

No Brasil, a água para irrigação provém dos rios - quase não se emprega água de chuva no processo. Segundo dados da Agência Nacional de Águas (ANA, 2013), dos 2 mil m³ por segundo retirados dos corpos d'água, 47% destinam-se à agricultura e demais usos rurais.

Apesar de todos os benefícios advindos da irrigação, somente em 2011 o Governo Federal criou um órgão exclusivo para o setor: a Secretaria Nacional de Irrigação, coordenada pelo Ministério da Integração Nacional. A secretaria tem três prioridades para tratar: aprimorar e facilitar o processo de obtenção da Outorga d'Água; aumentar a oferta e disponibilidade de energia elétrica; e desenvolver mecanismos que incentivem a preservação de água nas propriedades rurais. Esses três pontos são os maiores gargalos para o crescimento da agricultura irrigada no Brasil.

Os equipamentos de irrigação existentes no Brasil apresentam praticamente o mesmo nível de tecnologia dos países mais desenvolvidos nessa área. Entretanto, existem projetos que trabalham com uma baixa eficiência de uso de água devido à falta de manejo e gerenciamento de uso de água adequado. Logo, o desafio está em desenvolver sistemas que facilitem o manejo da irrigação com precisão, de baixo custo e de fácil acesso para o produtor irrigante.

Outra informação importante disponibilizada pelo Censo Agropecuário 2006 é a de que, apesar de utilizarem métodos de irrigação nas propriedades, 62% dos produtores não receberam orientação técnica relacionada ao tema como pode ser observado na tabela 2.

Tabela 02: Número de estabelecimentos e orientação recebida acerca de irrigação.

	Total			
	Estabelecimentos		Área (ha)	
Utilizam Irrigação	Nº	%	Ha	%
	329.066	6	4.453.925	1,3
Orientação Técnica	Nº	%	Ha	%
Não recebeu orientação técnica	205.000	62	921.005	21
Ocasionalmente	66.694	20	906.420	20
Regularmente	57.372	17	2.626.500	59

Fonte: IBGE, 2006

Dentre os estabelecimentos com potencial para aquisição do produto estão, dentre outros, aqueles que adotam métodos de irrigação, como aspersão e gotejamento, que totalizam aproximadamente 271.000 estabelecimentos.

Em relação à localização dessas propriedades que adotam métodos de irrigação passíveis da adoção do Sistema, podemos listar:

- Aspersão (outros métodos): São Paulo, Minas Gerais, Goiás, Espírito Santo, Alagoas, Mato Grosso e Bahia;
- Irrigação localizada: São Paulo, Minas Gerais, Espírito Santo e Bahia;
- Outros métodos de irrigação: Minas Gerais, São Paulo, Ceará e Bahia.

Conclui-se, portanto, que as propriedades estão majoritariamente concentradas na região Sudeste (principalmente, nos estados de São Paulo e Minas Gerais, e também no Espírito Santo, porém com menor representatividade). A região Centro-Oeste, assim como a região Nordeste, possui um grande potencial de expansão da "fronteira da irrigação", já que as áreas irrigadas possibilitam a utilização dos solos durante todo o ano, tanto em regiões de cerrado como em regiões semiáridas.

3.2. Viabilidade econômica

Utilizando os dados preliminares dos estabelecimentos que utilizam irrigação por aspersão, irrigação localizada (gotejamento e microaspersão) e outros métodos de irrigação do Censo Agropecuário 2006 do IBGE, foi possível realizar um dimensionamento inicial e global do potencial financeiro para o *Sistema de Injeção Magnética e Pneumática para Irrigação Sítio- Específica de Plantas*.

População:

271.000 Estabelecimentos e 2.272.000 ha

Dimensionamento médio de 980 plantas/ha

População = 2.272.000 x 980 = 2.226.560.000

Penetração: 10% de mercado

Preço: R\$ 20,00 por unidade do Sistema de Irrigação Localizada

Frequência: a cada 5 anos

PF = 2.226.560.000 x 10% = 222.656.000 x R\$20,00 = R\$ 4.453.120.000 a cada 5 anos

Portanto:

O Potencial Financeiro da tecnologia é de R\$ 890.624.000/ano

Para um dimensionamento mais criterioso e específico, a tabela 3 a seguir apresenta o potencial financeiro para as principais culturas que utilizam irrigação localizada.

Tabela 03: Potencial financeiro por cultura.

								POTENCIAL FINANCEIRO
	Área Cultivada (ha)	Uso Irrigação	Área Irrigada	Plantas/há	População	Penetração (10%)	Preço (R\$20,00/unid)	Frequência (Anual)
Mamão	15.192	85%	12.913	1.250	16.141.500	1.614.150	R\$ 32.283.000,00	R\$ 6.456.600,00
Goiaba	10.037	68%	6.825	300	2.047.548	204.755	R\$ 4.095.096,00	R\$ 819.019,20
Manga	31.166	61%	19.011	100	1.901.126	190.113	R\$ 3.802.252,00	R\$ 760.450,40
Maracuja	21.848	54%	11.798	600	7.078.752	707.875	R\$ 14.157.504,00	R\$ 2.831.500,80
Uva de Mesa	19.618	51%	10.005	1.000	10.005.180	1.000.518	R\$ 20.010.360,00	R\$ 4.002.072,00
Café Robusta	395.557	35%	138.445	3.000	415.334.850	41.533.485	R\$ 830.669.700,00	R\$ 166.133.940,00
Limão	31.196	31%	9.671	180	1.740.737	174.074	R\$ 3.481.473,60	R\$ 696.294,72
Coco da Baía	73.817	31%	22.883	100	2.288.327	228.833	R\$ 4.576.654,00	R\$ 915.330,80
Maçã	28.360	30%	8.508	1.250	10.635.000	1.063.500	R\$ 21.270.000,00	R\$ 4.254.000,00
Laranja	596.918	26%	155.199	400	62.079.472	6.207.947	R\$ 124.158.944,00	R\$ 24.831.788,80
Palmito	8.876	20%	1.775	4.000	7.100.800	710.080	R\$ 14.201.600,00	R\$ 2.840.320,00
Banana	259.772	19%	49.357	1.600	78.970.688	7.897.069	R\$ 157.941.376,00	R\$ 31.588.275,20
Pêssego	10.791	18%	1.942	600	1.165.428	116.543	R\$ 2.330.856,00	R\$ 466.171,20
Tangerina, Mexerica	24.730	15%	3.710	300	1.112.850	111.285	R\$ 2.225.700,00	R\$ 445.140,00
Borracha	69.801	7%	4.886	500	2.443.035	244.304	R\$ 4.886.070,00	R\$ 977.214,00
TOTAL								R\$ 248.018.117,12

Fonte: IAC - Instituto Agrônomo, 2010 - <http://www.iac.sp.gov.br/areasdepesquisa/frutas/frutiferas.php>

4. Conclusões

Este estudo compilou informações suficientes para embasar uma discussão entre os parceiros que tenham interesse em finalizar e explorar comercialmente sensores de irrigação sítio-específica de plantas. A partir do estudo constatou-se que, apesar de haver um incremento significativo na área irrigada do Brasil, o país está longe de atingir sua capacidade máxima. Nota-se que além existir diversos desafios e gargalos a serem superados nessa área, há enorme espaço para a conquista de demanda e um grande potencial financeiro da tecnologia. Além dos dados indicativos, o estudo também subsidia a tomada de decisão em relação ao modelo de negócio que poderá ser adotado como estratégia de transferência de tecnologia e ainda apresenta-se como um instrumento importante de argumentação e convencimento nas negociações de possíveis parceiros.

Referências

- ANA – Conjunturas dos Recursos Hídricos no Brasil, 2013.
Disponível em: http://arquivos.ana.gov.br/institucional/spr/conjuntura/PDFs%20agregados/ANA_Conjuntura_Recursos_Hidricos_Brasil_capitulos_.pdf
- ANTHONY, S.D. The Little Black Book of Innovation. Harvard Business Review Press, 2012.
- EMBRAPA. Política de negócios tecnológicos. Brasília: Embrapa-SPI, 1998. 44 p.
- IBGE. Censo Agropecuário, 2006.
Disponível em: <http://www.ibge.gov.br/home/estatistica/economia/agropecuaria/censoagro/2006/agropecuario.pdf>
- KOTLER, P.; KELLER, K. L. Administração de Marketing. Person Education, 2012, 14ª ed. 794p.



ADOÇÃO DE TIC E OFERTA DE SOFTWARE NA AGROPECUÁRIA: BREVE RELATO DOS RESULTADOS DO ESTUDO SWAGRO

M.D. Bambini¹, C.I.C. Mendes¹, M.F. Moura¹, S.R. de M. Oliveira¹

(1) Embrapa Informática Agropecuária, Avenida André Tosello, 209, 13083-886, Campinas, SP, martha.bambini@embrapa.br, cassia.mendes@embrapa.br, maria-fernanda.moura@embrapa.br, stanley.oliveira@embrapa.br

Resumo: O artigo tem por objetivo apresentar a oferta de soluções em tecnologia da informação aplicadas à agropecuária e um panorama sobre a adoção de Tecnologias de Informação e Comunicação (TIC) no setor agropecuário. Os resultados apresentados têm base naqueles obtidos no projeto “Estudo do Mercado Brasileiro de Software para o Agronegócio” (SWAgro), desenvolvido pela Embrapa Informática Agropecuária e instituições parceiras entre 2008 a 2010. A metodologia utilizada no referido projeto contou com duas etapas: (i) revisão de literatura e (ii) mapeamento da oferta de software agropecuário por meio de uma pesquisa do tipo *survey*. Os resultados apresentados neste trabalho envolvem a caracterização das empresas desenvolvedoras de software agropecuário por porte e localização geográfica bem como o mapeamento dos produtos por elas ofertados por grupos de aplicação, a saber: administração/gerenciamento, manejo animal, cultivo vegetal, e controle de processo e/ou de atividades rurais.

Palavras-chave: tecnologia da informação, TIC, software agropecuário, agropecuária, Embrapa.

ADOPTION OF ICT AND OFFER OF SOFTWARE IN AGRICULTURE: A BRIEF REPORT OF THE RESULTS OF THE SWAGRO STUDY

Abstract: The paper aims to present the offer of information technology solutions applied to agriculture and an overview of the adoption of Information and Communication Technologies (ICT) in the agricultural sector. The results were based on those obtained in the project “Study of the Brazilian Market of Software for agribusiness” (SWAgro); which was carried out - by Embrapa Agricultural Informatics and partner institutions from 2008 to 2010. The methodology employed in the project encompasses two steps: (i) literature review and (ii) mapping of agricultural software offer through a survey research. The results presented in this paper are: the characterization of agricultural software development companies by size and geographic location as well as the mapping of products offered by them according to 4 application groups, namely: administration/management, animal management, crops, and process control and/or rural activities.

Keywords: information technology, ICT, agricultural software, agriculture, Embrapa.

1. Introdução

Vários estudos apontam as Tecnologias de Informação e Comunicação (TIC) como ferramentas potenciais para o desenvolvimento agrícola, especialmente na América Latina e Caribe (GOYAL; GONZÁLES-VELOSA, 2012). Entre os benefícios esperados estão: a redução de custos de comunicação entre os agentes da agropecuária (especialmente relacionados ao uso de telefones celulares e ferramentas de internet); a redução de despesas relacionadas ao acesso a serviços (como seguro e crédito) e informação (de mercado ou tecnológica), bem como sua contribuição para o atendimento às demandas por distribuição e controle de qualidade; incrementos de renda; diminuição de riscos relacionados a eventos climáticos, pragas e desastres naturais.

Inovações em tecnologias de informação aplicadas ao meio rural podem contribuir para os sistemas agrícolas a fim de aumentar a quantidade, a qualidade e a inserção dos produtos agropecuários no mercado, pelo acesso às informações sobre preços, sobre quantidades e padrão de qualidade demandados pelos potenciais compradores. Ao oferecer informação e conhecimento de cunho agropecuário, as TIC podem contribuir para a melhoria do gerenciamento das propriedades, para o aumento de sua eficiência e para o uso sustentável de recursos e insumos como terra, nutrientes do solo, água, energia, trabalho e, acima de tudo, (BALLANTYNE et al., 2010).

No entanto, alguns aspectos vêm limitando e restringindo o processo de adoção de TIC na agropecuária - como falta de crédito e investimento, de infraestrutura de telecomunicações, bem como de informação ou habilidades e competências para uso destas tecnologias como alfabetização e conhecimentos específicos.

Dados do Censo Agropecuário do Estado de São Paulo, conduzido entre os anos de 2007 e 2008, evidenciam que 5,96% das Unidades de Produção Agropecuária (UPA) do estado utilizam a internet para fins da agropecuária e 6,35% delas se utilizam de computador nas atividades conduzidas na propriedade (TORRES et al., 2009).

Outra fonte de informação sobre o uso de TIC no Brasil são os dados da pesquisa TIC Domicílios, realizada desde 2005 pelo Comitê Gestor da Internet (CGI). A partir de 2009, a pesquisa analisou, separadamente, os dados quanto ao uso de TIC obtidos em municípios urbanos e rurais. Apesar do domicílio rural nem sempre implicar em uma propriedade agropecuária, os resultados da pesquisa são um indicativo de uso de a adoção de TIC no meio rural. A pesquisa referente a 2011 evidencia a disparidade existente envolvendo a posse de computadores em áreas urbanas (51%) e rurais (16%). Ainda, no tocante ao acesso à Internet em domicílios, os percentuais em perímetro urbano e zona rural são, respectivamente, 43% e 10%, confirmando esta grande desigualdade (ALMEIDA, 2012).

Segundo Almeida (2012), de maneira geral, o percentual de domicílios que possui equipamentos de TIC em áreas urbanas é bastante superior aos números obtidos em áreas rurais, confirmando a tendência de maior lentidão na adoção de TIC no campo. Para os fins desta pesquisa foram considerados equipamentos de TIC: televisão, antena parabólica, televisão por assinatura, rádio, telefone fixo, telefone celular, console de jogo (*videogame*), computador de mesa (*desktop*), computador portátil (*notebook*) e computador de mão (*palm top*). Mesmo existindo uma tendência de queda na posse de rádios no meio rural, a posse de telefones celulares ainda não cresceu a ponto de ultrapassá-la, tendo em vista as limitações de área de cobertura e infraestrutura de telecomunicações em zonas rurais. Em função deste contexto, a antena parabólica é um item bastante presente, em tendência de ascensão. A posse de computadores de mesa e telefone fixo ainda é percentualmente baixa, sendo 42% nos domicílios urbanos e 10% nos domicílios rurais. A posse de computadores portáteis ainda é modesta, mas apresenta tendência de crescimento. E, seja em áreas urbanas ou rurais, a televisão está presente em quase todos os lares, de acordo com a pesquisa do CGI (ALMEIDA, 2012).

Uma informação relevante para fomentar a adoção de soluções em tecnologias da informação aplicadas a agricultura é justamente o conhecimento da oferta de produtos de software disponibilizados pelas empresas privadas no Brasil.

Até o início dos anos 2000 as informações disponíveis sobre a oferta de soluções em TIC para agropecuária e sobre o acesso e a adoção de TIC no meio rural estavam dispersas, existindo poucos estudos consolidados. Assim, a Embrapa Informática Agropecuária motivou-se a desenvolver o projeto “Estudo do Mercado Brasileiro de Software para o Agronegócio” (SW Agro) cujos resultados detalhados desta pesquisa são apresentados em Bambini et al. (2013) e Mendes et al. (2011). Este artigo objetiva relatar, brevemente, a oferta de soluções em tecnologia da informação aplicadas à agropecuária, com ênfase em produtos de software, resultante do projeto SW Agro. Para tanto, o trabalho estrutura-se em quatro seções, incluindo esta introdução, na qual foram descritos aspectos da aplicação e adoção de TIC no setor agropecuário. A seção seguinte destaca a metodologia utilizada, e, na sequência, são apresentados os resultados do projeto relativos aos ofertantes e à oferta de software agropecuário no mercado brasileiro. A última seção apresenta as considerações finais e descreve rapidamente as conclusões gerais do projeto.

2. Materiais e Métodos

A metodologia utilizada no projeto SWAgro contou com: ações de revisão da literatura e de estudos existentes, a realização de painéis de especialistas em agroinformática, mapeamento da oferta de software agropecuário por meio de uma pesquisa do tipo *survey*, levantamento de demandas em TIC na agropecuária junto a cooperativas agrícolas e instituições de Assistência Técnica e Extensão Rural (ATER) e a identificação de oportunidades e tendências com uso da abordagem de cenários.

3. Resultados e Discussão

A pesquisa realizada no projeto SWAgro delineou algumas características do mercado de software agropecuário, sendo que o mapeamento das empresas privadas atuando no segmento e a caracterização de sua oferta em produtos de software foram dois objetivos principais do projeto. Foram identificadas pela pesquisa 162 empresas desenvolvedoras de software agropecuário, das quais 97% são de micro e pequeno porte, concentradas nas regiões Sudeste e Sul. O porte das empresas foi identificado considerando-se o número de funcionários, a partir da classificação do Sebrae para empresas comerciais ou prestadoras de serviços. De acordo com essa classificação, uma microempresa é aquela que tem até nove ocupados, pequena empresa de 10 a 49 funcionários; média empresa, de 50 a 99 ocupados; grande empresa, 100 ou mais ocupados.

Quanto às soluções em TI ofertadas por estas empresas, foram mapeadas um total de 402 produtos de software, distribuídos em quatro categorias que abrangem as várias cadeias produtivas do agronegócio: administração/gerenciamento, manejo animal, cultivo vegetal, e controle de processo e/ou de atividades rurais (conforme Tabela 1). Dentro das categorias, os produtos de software foram subdivididos em áreas de aplicação considerando as características, finalidades e funções de cada software. A pesquisa admitiu uma sobreposição nas áreas de aplicação do software pois uma mesma solução pode ser aplicável para mais de uma área.

O mapeamento dos produtos encontrados está descritos na tabela 1, conforme as 4 categorias estabelecidas (admitindo-se produtos que atendam a mais de uma categoria).

Tabela 1. Percentual de software para agropecuária, segundo as categorias propostas, contemplando os dados das 162 empresas privadas ofertantes participantes (Fonte: Bambini *et al.* (2013)).

Categorias	Total de respostas por categorias (*)	% do total de respostas em relação às quatro categorias
Administração/Gerenciamento	467	40,9
Manejo animal	235	20,6
Cultivo vegetal	155	13,6
Controle de processo e/ou de atividades rurais	286	25
Total	1143	100

(*) Somando as áreas de aplicação da categoria

A quantidade de aplicativos dedicados à produção animal, com destaque para bovinos de corte e de leite (cerca de 42% dos softwares classificados em Manejo animal), indica a importância dessa atividade no cenário brasileiro e é reflexo do tamanho do rebanho nacional. Essas soluções auxiliam em algumas etapas da produção animal, tais como controle de custos de produção, balanceamento de rações, controle da reprodução por meio da genética e controle sanitário, incluindo a rastreabilidade.

Na categoria cultivo vegetal, destaca-se a oferta de software para produtos mais competitivos, isto é, com maior valor ou maior volume de produção, desenvolvidos com intensa adoção de tecnologia em larga escala em grandes estabelecimentos e alguns dedicados ao mercado externo, como soja, milho e cana-de-açúcar.

Na categoria de controle de processos e/ou atividades rurais, produtos de software aplicados à rastreabilidade representam 21,3% da categoria. Essa oferta de soluções para rastreabilidade pecuária (principalmente bovina) ocorre em razão do imenso rebanho do país e pelas exigências do mercado consumidor internacional. Produtos destinados a finalidades mais técnicas como rastreabilidade, agricultura de precisão e GIS/GPS representam 46% dos softwares identificados, relacionando-se, principalmente, às culturas e criações de maior valor de produção, mais técnicas e mais receptivas às novas tecnologias.

O mapeamento da oferta de software agropecuário evidenciou uma multiplicidade de produtos de software destinados a um mesmo fim e, ao mesmo tempo, a existência de lacunas em várias áreas de aplicação. Além disso, ressalta-se a dificuldade dos produtores em adotar a oferta existente, por não serem adequadas às suas necessidades, sendo de difícil manuseio, interpretação ou compreensão, considerando-se que existe uma grande parcela de agricultores com pouca escolaridade.

Infer-se disto que as empresas desenvolvedoras de software agropecuário conhecem pouco as reais necessidades dos usuários – os produtores agrícolas – em relação aos tipos de aplicações a serem desenvolvidas e necessidades básicas de treinamento e infraestrutura.

Adicionalmente as empresas desenvolvedoras enfrentam outros obstáculos: a falta de mão de obra qualificada, o relativo desconhecimento sobre o mercado e dificuldade de acesso a fontes de financiamento, problemas de escala de negócio e de concorrência. A falta de informação sobre programas de crédito para micro e pequenas empresas faz com que muitas destas empresas não apliquem recursos em inovação, o que poderia garantir seu fortalecimento e aumentar sua competitividade, considerando a concorrência da oferta das grandes empresas do setor.

4. Conclusões

O projeto SWAgro, por intermédio do mapeamento da oferta de produtos de software destinados ao setor agropecuário e do levantamento de demandas (de cooperativas e de agentes da Extensão Rural – ATER), pode oferecer importantes insumos para a recomendação de políticas públicas visando à modernização do campo com a disseminação de TIC na agropecuária.

Um exemplo de política pública nesta direção é o Programa Nacional de Telecomunicações Rurais, iniciado pelo Ministério das Comunicações a fim de prover infraestrutura necessária para adoção da Internet no campo (MINISTERIO, 2009). A implementação de diferentes políticas de forma associada poderia envolver: melhores práticas de gestão entre os produtores; maior tecnificação das propriedades rurais; melhoria no acesso a financiamento; bem como atividades educativas e de disseminação de conhecimentos técnicos para os produtores.

Considerando a crescente velocidade da evolução e transformação das plataformas de TIC e do mercado a elas associado, torna-se imprescindível promover estudos periódicos para monitoramento de adoção e oportunidades de aplicação de TIC na agropecuária visando apoiar a condução de ações de pesquisa, a identificação de oportunidades de transferência de tecnologias e a implementação de políticas públicas de fomento relacionadas ao setor agropecuário e de infraestrutura.

Referências

- ALMEIDA, V.A.F. (Coord.) Pesquisa sobre o uso das tecnologias da informação e da comunicação no Brasil: TIC domicílios e TIC Empresas 2011. São Paulo: Comitê Gestor da Internet no Brasil (CGI.BR), 2012. 604 p.
- BALLANTYNE, P., MARU, A., PORCARI, E. M. Information and Communication Technologies – Opportunities to Mobilize Agricultural Science for Development. Crop Science, Vol 50, march-april 2010. s.n.
- BAMBINI, M. D. ; MENDES, C. I. C. M. ; MOURA, M. F.; OLIVEIRA, S.R.M. . Software para agropecuária: panorama do mercado brasileiro. Parcerias Estratégicas, v. v.18, p. 1, 2013.

- GOYAL, A.; GONZÁLES-VELOSA, C. Improving Agricultural Productivity and Market Efficiency in Latin America and the Caribbean: How ICTs can Make a Difference? Washington, D.C.: World Bank LAC. Mar 2012. 20p. (LCSSD Occasional Paper Series on Food Prices).
- MENDES, C.I.C.; OLIVEIRA, D.R.M.S.; SANTOS, A.R. (org.). Estudo do Mercado Brasileiro de Software para o Agronegócio. Campinas: Embrapa Informática Agropecuária., 2011. 184 p.
- TORRES, A. J.; PINO, F. A.; FRANCISCO, V. L. F. S.; ÂNGELO, J. A.; MACIEL, E. L. F.; DRUGOWICH, M. I.; INTERLICHE, P. H.; PIEDADE, J. A.; SOUSA, A. C.; LORENA NETO, B.; CASER, D. V. (Org.) Projeto LUPA 2007/08: Censo Agropecuário do Estado de São Paulo. São Paulo, IEA, CATI, SAA, 2009. 381p.
- MINISTÉRIO DAS COMUNICAÇÕES. Portaria Nº 431, de 23 de julho de 2009. Disponível em: <<http://www.mc.gov.br/sala-de-imprensa/todas-as-noticias/institucionais/21328-ministerio-das-comunicacoes-cria-programa-nacional-de-telecomunicacoes-rurais>> Acesso em: 09. Set. 2014.



GASTOS EM PESQUISA E DESENVOLVIMENTO AGRÍCOLA

C. de Mori¹, S. Crestana²

(1) Embrapa Trigo, Rodovia BR 285, km 294, 99001-970, Passo Fundo, RS, claudia.de-mori@embrapa.br

(2) Embrapa Instrumentação, Rua XV de Novembro, 1452, 13560-970, São Carlos, SP,
silvio.crestana@embrapa.br

Resumo: A disponibilidade de recursos para Pesquisa & Desenvolvimento (P&D) é um importante instrumento para obtenção de melhorias tecnológicas e eficiência no uso de recursos. O presente trabalho aborda questões acerca dos investimentos em P&D em agricultura (PDA) em alguns países por meio de revisão documental.

Palavras-chave: agricultura, gastos públicos, Brasil.

AGRICULTURAL RESEARCH AND DEVELOPMENT SPENDING

Abstract: The resources availability for R&D is an important tool to obtaining technological improvements and efficiency in resource use. This paper focuses questions about agricultural research and development spending in some countries through document review.

Keywords: agriculture, public spending, Brazil.

1. Introdução

Nos últimos 200 anos, o crescimento de rendimento dos cultivos e criações agrícolas, impulsionado por investimentos públicos e privados em ciência agrícola, tem suplantado os aumentos nas quantidades de terra e de trabalho empregado e é o principal motor do aumento da disponibilidade total de alimentos e fibras (PARDEY; ALSTON, 2012). Um significativo e constante investimento em ações de pesquisa, desenvolvimento e inovação é fundamental para obtenção dos avanços na produção de alimentos e fibras.

O presente trabalho apresenta alguns dados sobre o estado dos investimentos em pesquisa e desenvolvimento em agricultura (PDA) no mundo e em alguns países selecionados. A organização destas informações justifica-se pela dispersão dos dados e escassez de trabalhos atualizados que possibilitem uma visão geral desse tema em língua portuguesa. O trabalho busca contribuir no debate do estado da arte da Ciência, Tecnologia e Inovação em Agricultura, um dos objetivos do SIAGRO, no que tange ao suporte financeiro e tendências mundiais.

Para composição do trabalho foram agregadas e sistematizadas informações estatísticas e conjunturais obtidas por meio de revisão documental (MARCONI; LAKATOS, 2007). Dados de gastos e recursos humanos referentes a alguns países foram obtidas na base de dados Indicadores de Ciência e Tecnologia Agrícolas (Agricultural Science and Technology Indicators - ASTI), iniciativa liderada pelo International Food Policy Research Institute (IFPRI) (ASTI/IFPRI, 2014).

2. Gastos em pesquisa e desenvolvimento em agricultura

Em 2000, o gasto em pesquisa e desenvolvimento orientado para agricultura (PDA) representou apenas 5% do estimado de US\$ 782,7 bilhões (US\$ 33,7 bilhões), investidos em todas as formas de PD&I em todo o mundo (PARDEY; ALSTON, 2012). Os países de alta renda foram responsáveis por 70% dos gastos em PDA do mundo em 2000 e os recursos públicos representaram 67% do total investido no ano. Tal participação foi diferenciada entre os países: em países de alta renda, os investimentos privados representaram 44,3%, enquanto, em países de média e baixa renda, investimentos privados perfizeram menos de 7,0%. (PARDEY; ALSTON, 2012).

Já em 2008, estimou-se um valor total de \$ 40,1 bilhões de dólares internacionais (paridade de poder de compra - PPC2005) investidos em PDA, sendo \$ 31,7 bilhões PPC 2005 (79,0%) advindos do setor público e US\$ 8,4 milhões (21%) do setor privado (BEINTEMA et al., 2012).

Apesar de evidências convincentes sobre altos retornos para investimentos públicos em PDA, segundo Pardey e Alston (2012), nas últimas décadas, observa-se um abrandamento da taxa de crescimento dos gastos com PDA, especialmente, orientados para aumentar o rendimento agrícola. Os autores apontam que essa tendência é mais notável em países mais ricos e que, juntamente a essa desaceleração nos investimentos de PDA, observa-se uma redução do crescimento da produtividade agrícola na maioria dos países, com exceção a China e o Brasil.

2.1. Gastos públicos em PDA

O investimento público mundial em PDA aumentou 35% entre 1981 e 2000, passando de USD 14,2 bilhões para US\$ 20,3 bilhões, com crescimento mais rápido nos países em desenvolvimento (PARDEY; ALSTON, 2012). Em 2008, a despesa pública global em PDA totalizou \$ 31,7 bilhões PPC 2005, sendo os Estados Unidos (\$ 4,8 bilhões), a China (\$ 4,12 bilhões) e o Japão (\$ 2,7 bilhões), os países com maior investimento público em PDA nesse ano (BEINTEMA et al., 2012). Segundo Pardey e Alston (2012), o gasto público em pesquisa agrícola é altamente concentrado, 5% dos principais países (seis países num total de 129) são responsáveis por mais da metade dos gastos.

Entre 2000 e 2008, os investimentos públicos em PDA cresceram 22,0%, segundo Beintema et al. (2012). No entanto, segundo apontam os autores, este crescimento foi diferenciado entre países: em países com renda baixa, o crescimento anual foi de 2,1%; países de renda média apresentaram as maiores taxas anuais (4,4% aa); e países de renda alta, as menores (0,8% aa). No caso dos países de renda alta, os autores salientam que os investimentos públicos em PDA apresentam contínua desaceleração, caindo de 2,0% aa, na década de 1980, para 0,8% aa, no período de 2000-2008. Em termos regionais, os autores também apontam diferenças: as maiores médias de crescimento anual de dispêndios foram registradas pelos países do Leste Europeu e países da antiga União Soviética (8,6% aa) e países da Ásia-Pacífico (5,8%). A América Latina e Caribe apresentaram a menor taxa de crescimento anual (2,1% aa) dentre as regiões analisadas. Contudo, os autores do estudo salientam que o crescimento em algumas regiões foi impulsionado por países maiores, citando como exemplos a China e Índia na região Ásia-Pacífico.

Embora os estudos apontem acréscimo de valor em PDA, nem sempre estes gastos são custeio direto para pesquisa. Beintema e Stads (2011) argumentam que parte expressiva destes recursos constituem aumentos salariais e reabilitação de infraestrutura e de equipamentos após anos de negligência. A observação da realidade dos investimentos públicos brasileiros em PDA nos últimos anos, em especial com o Plano de Aceleração do Crescimento - PAC, também incluem o Brasil nesta lógica.

Segundo Beintema et al. (2012), a relação entre gastos públicos em PDA (GPPDA) por PIB agrícola, em países desenvolvidos é da ordem de PPC2005\$ 0,54 para cada \$100 de PIB agrícola (0,54%). Os países de renda média tiveram uma relação de \$ 0,55 GPPDA/\$100,00 PIB agrícola (0,55%) e, em países de renda baixa, tal relação é de \$ 0,44 GPPDA/ \$100 PIB Agrícola (0,44%).

Segundo estudo conduzido pela FAPESP (SALLES-FILHO, 2011), os investimentos em Ciência e Tecnologia em ciência agrárias no Brasil situaram-se, no período de 2001-2005, na faixa de 2,75% do Produto Interno Bruto (PIB) Agrícola e de 0,54% do PIB do Agronegócio.

Na tabela 1 apresentam-se alguns indicadores de despesas públicas em PDA de alguns países selecionados: Argentina, Brasil, China, Índia, México e África do Sul.

Tabela 1. Indicadores relacionados a gastos públicos e recursos humanos em PDA de países selecionados.

Indicadores	Argentina	Brasil	China	Índia	México	África do Sul
Área agrícola (mil ha, 2012) ¹	148.791	275.605	515.361	179.300	106.705	96.341
Gastos em PDA - Setor público (milhões PPC\$ 2005) ²	369,30 (a)	1.264,53 (a)	3.100,47 (b)	2.070,77 (d)	488,13 (a)	291,27 (c)
Gastos públicos em PDA por unidade de área agrícola (PPC\$ 2005/ha) ³	2,48	4,59	6,02	11,55	4,57	3,02
% Gastos públicos em PDA - Setor Governamental ²	58,9(a)	80,2(a)	86,5(b)	64,2(d)	46,1(a)	73,4(c)
% Gastos públicos em PDA - Setor Ensino Superior ²	41,1(a)	16,4(a)	13,4(b)	35,8(d)	53,9(a)	17,4(c)
% Gastos públicos em PDA - Culturas agrícolas ²	38,5(e)	-	-	50,0(g)	37,6(e)	43,1(f)
% Gastos públicos em PDA - Pecuária ²	27,6(e)	-	-	14,0(g)	15,6(e)	30,8(f)
% Gastos públicos em PDA - Florestas ²	5,9(e)	-	-	1,0(g)	3,9(e)	0,1(f)
% Gastos públicos em PDA - Piscicultura ²	2,9(e)	-	-	6,0(g)	9,4(e)	0,0(f)
Número total de pesquisadores em PDA - Setor público ²	3.532(a)	5.194(a)	-	11.330 (d)	3.979 (a)	800(c)
% pesquisadores em PDA - Setor governamental ²	50,9(a)	80,9(a)	-	42,9(d)	46,1(a)	74,2(c)
% pesquisadores em PDA - Setor Ensino Superior ²	49,1(a)	16,4(a)	-	57,1(d)	53,8(a)	17,6(c)

Fonte: (1) FAO, 2014; (2) ASTI/IFPR (2014); (3) calculado pelos autores. Nota: média calculada pelos autores: (a) período de 2004-2006; (b) período de 2005-2007; (c) período 2006-2008; (d) período de 2007-2009; (e) 2006; (f) 2008; (g) 2009.

O investimento público em PDA pelo Brasil, no período 2004-2006, foi estimado em PPC2005 \$ 1,26 bilhões PPC 2005, o que corresponde a 4,0% do total de gastos públicos mundiais e quase quatro vezes menos que o investimento norte americano, sendo menor que os gastos públicos observados na China e na Índia e superior ao da

Argentina, do México e da África do Sul. Considerando a área agrícola, o gasto público brasileiro por unidade de área agrícola foi de PPP2005 \$ 4,60/ha, relação inferior ao observado na Índia (\$11,55/ha) e nos EUA (\$11,77/ha).

No México, na Argentina e na Índia, as instituições de Ensino Superior tem importante participação na condução de PDA (35,8% a 53,9% dos gastos públicos) diferente do que ocorre no Brasil, na China e na África do Sul, onde as autarquias e institutos governamentais absorvem a maioria dos recursos gastos. A distribuição do número de pesquisadores entre os setores governamentais e de ensino superior é similar à distribuição dos recursos.

Em termos de direcionamento dos investimentos, as culturas agrícolas receberam o maior volume dos recursos. Os recursos destinados a florestas e piscicultura foram em menor montante. Destaque para o México, onde os recursos para a área de piscicultura representou quase 10,0%.

Segundo Chen, Flaherty, e Zhang (2012), Brasil e China apresentaram incrementos regulares nos investimentos em PDA, o que aliado à melhoria de incentivos para os agricultores, estabilidade macroeconômica, sistemas de extensão e educação rural relativamente fortes, infraestrutura rural e melhor acesso ao mercado, propiciaram maior crescimento agrícola, medido pela produtividade total dos fatores (PTF). Até 2009, em relação a níveis de 1970, o crescimento da PTF acumulado havia aumentado 176% no Brasil e 136% na China, em comparação com 82% para os países em desenvolvimento como um todo (CHEN, FLAHERTY; ZHANG, 2012). A Índia, embora tenha aumentado os investimentos em PDA, o valor absoluto e percentual relativo ao PIB agrícola é menor que Brasil e China e suas reformas tem sido menos pronunciadas (FUGLIE; SCHIMMELPFENNIG, 2010).

Pardey e Alston (2012) salientam algumas alterações nos investimentos públicos nos EUA nas últimas décadas: (a) continuada desaceleração no crescimento dos gastos públicos; (b) alteração da distribuição dos investimentos entre as estações experimentais agrícolas federais (EEAF) e estaduais (EEAE) que, até a década de 1940, recebiam partes iguais dos investimentos públicos e, em 2009, as estaduais respondiam por 67% dos gastos públicos em PDA; (c) mudança de foco das pesquisas: de aumento de rendimento agrícola para outros temas como efeitos ambientais, aspectos da qualidade e segurança dos alimentos, matérias primas para energia e outros usos industriais; (e) alteração da origem dos fundos, advindos de outras agências como Departamento de Defesa, Serviço de Saúde Humana, Agência de Proteção Ambiental, Administração do Espaço e da Aeronáutica Nacional, dentre outros; em 1970, 74% dos fundos para PDA eram administrados pela USDA e, em 2009, isso representava somente 50%; (f) alteração na forma de alocação dos fundos, com declínio da participação pública no financiamento da PDA, incremento de novas formas de alocação como os editais competitivos (que representam 18,5% dos gastos do USDA em PDA, bem abaixo quando comparado com os 75% dos recursos gastos pelo National Institutes of Health), contratos ou subsídios para instituições colaboradoras e provisões legislativas.

2.2. Gastos privados

Os investimentos privados com foco na agricultura e processamento de alimentos aumentaram de US\$12,9 bilhões (1994) para US\$ 18,2 bilhões (2008), sendo 46% destinados à melhoria de insumos utilizados na produção agrícola e 54% a área de produção de alimento (BEINTEMA et al., 2012).

A presença do investimento privado é diferente entre os países. Segundo Pardey e Alston (2012), em 2000, 95% da PDA privada foi realizada nos países desenvolvidos. Segundo os autores, nos EUA, o setor privado conduziu, aproximadamente, 55% da PDA, em 2000. Já no Japão, este percentual foi ligeiramente superior (PARDEY; ALSTON, 2012), enquanto na Austrália e no Canadá, o setor privado foi responsável por menos de 35% dos gastos de PDA em 2000 (PARDEY et al., 2006). Nos países em desenvolvimento, apenas 6,4% da PDA teve origem de fonte privado no ano de 2000, com grandes disparidades entre as regiões do mundo: na região da Ásia e do Pacífico, cerca de 9% da PDA era privado, em comparação com apenas 1,7% da África subsaariana (PARDEY; ALSTON, 2012).

No Brasil, em 2009, os investimentos diretos estrangeiros foram de US\$ 371 bilhões, sendo 9,4% destes investimentos relacionados à agricultura. Dentre o período de 2003-2007, o Brasil recebeu US\$ 9,56 bilhões de investimento estrangeiro direto direcionado para agricultura sendo grande parte advindo da América do Norte (43,9%), seguido pela Ásia (34,5%), Europa (20,9%) e Oceania (0,7%). No período de 2005 a 2007, o investimento estrangeiro em agricultura somou US\$421 milhões, o que correspondeu ao terceiro maior de fluxo de investimento estrangeiro direto no setor da agricultura, depois da China e Malásia. Somente 10,0% deste valor foi direcionado para a produção primária. (FAO, 2013).

3. Conclusões

A identificação dos montantes e distribuição dos gastos em PDA, comparativamente entre os países, permite criar referências para análise e identificação das diferenças entre os sistemas de pesquisa agrícola.

Os dados demonstram que a situação brasileira apresenta-se superior a maioria dos países, porém aquém do padrão observado em países emergentes com a China e a Índia, em termos de valores absolutos e em termos de gasto por unidade de área. Considerando a importância do setor para a economia brasileira e o padrão dos investimentos em alguns países de referência é necessário repensar os montantes de investimento e o foco dos investimentos.

Para tanto, é necessário um maior detalhamento dos gastos em PDA no Brasil para um planejamento consistente. A pormenorização da distribuição por área de pesquisa ou tema-foco, a obtenção de dados mais recentes que contemple os investimentos do PAC, dentre outros tópicos é indispensável e, como aponta o estudo conduzido pela FAPESP, a indicação de números mais precisos sobre investimento em PD em agronegócio carece da criação de uma contabilidade mais fina. Por outro lado, a dinamização das fontes de financiamento com maior

participação setorial é importante quer seja para ampliação do montante como para direcionamento e particularização dos problemas.

Referências

- ASTI/IFPRI. ASTI Data Tool. 2014. Disponível em: <http://www.asti.cgiar.org/data/>. Acesso em 11 set. 2014.
- BEINTEMA, N. M.; STADS, G. J. African agricultural R&D in the new millennium: progress for some, challenges for many. Washington: IFPRI, 2011. 44p.
- BEINTEMA, N. M.; STADS, G.; FUGLIE, K.; HEISEY, P. ASTI Global assessment of agricultural R&D spending: developing countries accelerate investment. Washington: IFPRI Publication. 2012. 24p.
- CHEN, K.; FLAHERTY, K.; ZHANG, Y. China: recent developments in agricultural R&D. ASTI country note. Washington: International Food Policy Research Institute. 2012. 6p.
- FAO. Trends and impacts of foreign investment in developing country agriculture: evidence from case studies. Rome: FAO, 2013. 342p.
- FAO. FAOSTAT. 2014. Disponível em: <http://faostat.fao.org/site/339/default.aspx>. Acesso em: 11 set. 2014.
- FUGLIE, K. O.; SCHIMMELPFENNIG, D. Introduction to the special issue on agricultural productivity growth: a closer look at large, developing countries. *Journal of Productivity Analysis*. v. 33, p. 169–172. 2010
- MARCONI, M. A.; LAKATOS, E. M. Fundamentos de metodologia científica. 6. ed., 4. reimpr. São Paulo: Atlas, 2007. 269 p.
- PARDEY, P. G.; ALSTON, J. M. Global and US trends in agricultural R&D in a global food security setting. In: OECD. Improving agricultural knowledge and innovation systems. OECD Conference proceedings. Paris: OECD Publishing. 2012. p. 19-40.
- PARDEY, P. G.; BEINTEMA, N.M.; DEHMER, S.; WOOD, S. Agricultural research: a growing global divide? Washington: IFPRI, 2006. 29p.
- SALLES-FILHO, S. (Coord.). CT&I e o setor agrícola no estado de São Paulo. In: BRENTANI, R. R.; BRITO CRUZ, C. H. (Coord.). Indicadores de Ciência, Tecnologia e Inovação em São Paulo. São Paulo: FAPESP. 2011. v. 2, 10-1 a 10-67.



PARCERIA EMBRAPA-FORSCHUNGSZENTRUM JÜLICH (IBG-2) PROGRAMA LABEX EUROPA/ ALEMANHA, EM NOVOS MÉTODOS NÃO-INVASIVOS APLICADOS A FENOTIPAGEM DE PLANTAS

P.S. de P.Herrmann-Júnior¹, U. Schurr²

(1) Embrapa Labex Europa, Institute of Bio-Goescience 2, 52428, Jülich, NWF, Alemanha, p.herrmann@fz-juelich.de

(2) Forschungszentrum Jülich, IBG-2: Plant Sciences, 52428, Jülich, Alemanha, u.schurr@fz-juelich.de

Resumo: A ciência de plantas e ciências agrárias estão no centro dos principais desafios para as sociedades globais. Relacionado a estes desafios o melhoramento de plantas não têm mantido ritmo do aumento de produtividade, assim sendo esforços urgentes se faz necessário para reduzir esse fator. O gargalo está na obtenção da informação quantitativa sobre as características complexas das plantas (Fenotipagem), de forma não invasiva, as quais são necessárias para enfrentar os desafios (interação meio-ambiente e genótipo). Os novos métodos não invasivos de fenotipagem de plantas exigem abordagens multidisciplinares e transdisciplinares, e a relação com pesquisadores e profissionais no uso da planta, geociência, ciência da computação e instrumentação. O programa Embrapa Labex Europa, com sede na Alemanha, foi criada pela Embrapa para estabelecer projetos na área e incentivar novas colaborações. Neste sentido, investigações com abordagens não-invasivas para ciências das plantas são consideradas estado da arte na fenotipagem.

Palavras-chave: novos métodos para fenotipagem de plantas, bioeconomia, Embrapa, Forschungszentrum Jülich

EMBRAPA-FORSCHUNGSZENTRUM JÜLICH (IBG-2) PARTNERSHIP, LABEX EUROPE/ GERMANY, IN NON-INVASIVE NEW METHODS APPLIED TO PLANT PHENOTYPING

Abstract: The science of plant and agricultural sciences are at the center of the main challenges for global companies. Related to these challenges plant breeding have not kept pace increased productivity, thus urgent effort is needed to reduce this factor. The bottleneck is in obtaining quantitative information about the complex characteristics of plants (phenotyping), noninvasively, which are necessary to meet the challenges (environment interaction and genotype). The new non-invasive methods of phenotyping plants require multidisciplinary and transdisciplinary approaches, and the relationship with researchers and professionals in plant use, geosciences, computer science and instrumentation. The Embrapa Labex Europa program, branch Germany, was created to establish projects in the area and encourage new collaborations. In this sense, research on non-invasive approaches for the plant sciences is considered state of the art phenotyping.

Keywords: new methods to plant phenotyping, bioeconomy, Embrapa, Forschungszentrum Jülich.

1. Introduction

Agricultural and plant sciences are more than ever at the center of major challenges to global societies. The food challenge needs immediate solutions with more and more volatile food prices affecting specifically the poverty. At the same time long-term perspectives need to be developed to address issues related to the fact that 60% more biomass may be needed by 2050 to feed the increasing population (FAO). Scarcity of resources is becoming increasingly visible. Water is already a major limitation of agricultural production globally. It will become even more severe with the expected population increasing, agriculture intensifications, water quality issues, and with modifications of rainfall linked to climate change. Nutrients, like phosphate, have most likely reached peak production from concentrated mining resources, demanding alternative approaches to increase nutrient use efficiency and a reduction in the environmental footprint of agricultural production, whilst still being able to enhance yield per input.

In contrast to these urgent challenges efforts in plant breeding have not increased as needed and yield increases slow down. Novel approaches are needed to accelerate development and technology transfer. New breeding technologies based on improved knowledge about genetics and genotyping have a great potential. However, the bottleneck is quantitative information on the complex traits that are needed to tackle the challenges.

Phenotyping is the quantitative analysis of plant's structures and functions (FIORANI E SCHURR, 2013). Quantitative knowledge of phenotyping allows technology transfer from basic research to applied agriculture and ecological research.

A central parameter determining root system response to water availability is that water is usually not homogeneously distributed and this heterogeneity significantly increases, when drought stress occurs.

2. Materials and Methods

New methods applied to plant phenotyping requires multidisciplinary and transdisciplinary approaches and interaction of researchers and practitioners in the use of plant, geoscience, computer science and instrumentation. They open new windows to generate knowledge about plants and their environment. To screen for new varieties requirement often non-invasive methodologies including using the full spectrum of electromagnetic modes ranging from optical techniques like spectral reflectance and active methods to tomographic methods like computed tomography (CT), magnetic resonance imaging (MRI) or positron emission tomography (PET) are needed. (HERRMANN; SCHURR, 2013).

Low cost, light-weight, versatile instruments and sensors are devices that researchers from different areas are expecting in some applications. In this direction the investigation of non-invasive approaches to plant sciences are considered state-of-the-art when applied in phenotyping.

3. Results and Discussion

Forschungszentrum Jülich that is one of the world leaders in plant phenotyping sciences and the national Brazilian Agricultural Research Corporation (EMBRAPA) have joint forces in the LABEX Europe - Germany. During the last two years have been done many activities, as following below, the project of common interest (PCI), split in two blocks: Integration and Cluster. In the integration block is basically the project to development new sensors to measure 2D, volumetric soil moisture, in such way the non-invasive methodology, applied in rhizobox. The cluster block is to establish new partnership with Jülich Plant Phenotyping Center (JPPC) and Embrapa, by promoting interchange with researchers from Brazil and Germany, in plant phenotyping (PP), to develop the experiments in his facilities with new methods. In this block one colleague, from Brazil, already come here (Dra. Sylvia Moraes de Souza Tinoco – Embrapa Maize and Sorghum) and other is planning to coming next year to FZJ/IBG-2 (Dr. Walter Quadros Ribeiro Junior - Embrapa Cerrados, as a visiting scientist program from Embrapa). In this list of activities were organized five (05) videoconferences (VC) between IBG-2 and more than 23 Embrapa units, about four different working groups in plant phenotyping. Using IT tools (e-mail list) was created a group list, with forty-eight (48) colleagues, from Brazil, to keep informed about new methods applied to plant phenotyping. A very important activity, as part of the mission of the Labex Europe-Germany, was participate of events, conferences, meetings, visiting places and trips (Travels). Two international workshops (WS) were organized in Brazil, with colleagues from Germany. As results from those two WS, were established the Labex Germany in Brazil and the starting point to write a white paper and a roadmap to the area, as the embryo of the Embrapa and Brazilian Plant Phenotyping Network (BPPN). It is also a key step to interact with the Jülich Platform Phenotyping Centre (JPPC), the German Plant Phenotyping Network (DPPN), European Plant Phenotyping Network (EPPN) and International Plant Phenotyping Network (IPPN). Important points were the visitors to IBG-2, not just from Embrapa, but the other institutions. Bioeconomy is a key issue in Germany, and they are discussion to new collaborations. The figure 1 is showing the illustration of the main activities.

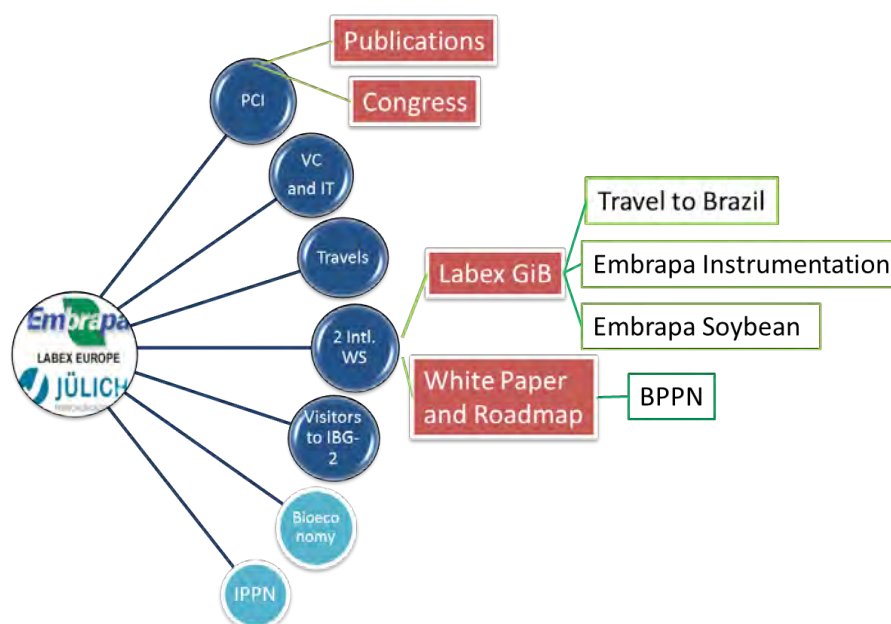


Figure 1. Illustration of the main achievements promoted by Labex Europe, Germany during 10/2012 to 09/2014.

In the table 1, are showing some numbers of Embrapa Labex Europe program, in Germany, during two years, since 10/2012 to 09/2014.

Table 1. Summary of the two years of the activities in numbers.

SCIENTIFIC	Numbers during the time (10/2012 to 09/2014)	
Project of Common Interest (PCI):	Creation of integration and cluster block	
Organization of the International Workshop.	02 (openness of new agreements)	
Lectures:	06 presentations, (besides that 04 were requested and 02 organized)	
Participation in seminars	12	
Events, conferences, meetings, visiting and trips	Germany: 17; Abroad: 24	
Abstracts and extended abstracts to the conferences:	11 (04 of them are specific results of PCI)	
Writing a book chapter:	01)	
Publication at International Journals:	Published: 06	
Advisor (in Brazil):	Pos-doc: 01; Doc.: 02; M.Sc: 01 (Concluded).	
Videoconference (VC):	Organized: 05 and Participation: 03	
Referee (scientific papers and projects):	07	
Inputs from Labex to the projects:	From Germany: 04	From Brazil: 06
MANAGEMENT		
Meetings about projects and PCI:	10	
German visitors to the Embrapa	07	
Visitor to FZJ / IBG-2 (from Embrapa):	04	
News to newspapers	12	

4. Conclusions

The collaboration with Embrapa is showing a very fruitful, and the results of activities were presented, as well as shown opportunities to new collaborations.

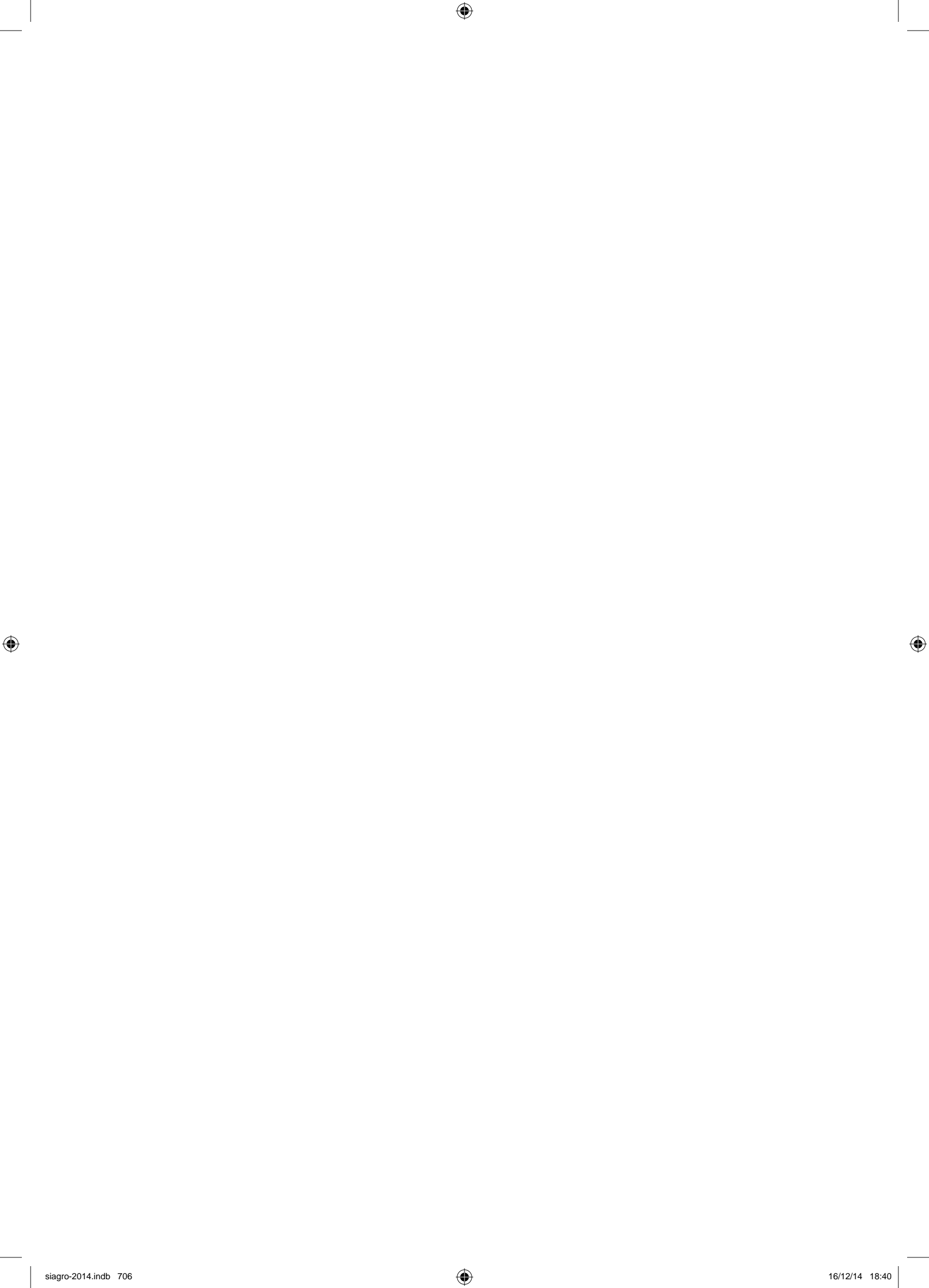
The national and international networks are key issues, and have coordinating by IBG-2: Plant Sciences. The FZJ/IBG-2 has dedicated their work to innovative and applicable concepts for plant phenotyping to address the huge challenge that the agriculture is facing today and in the future. This provides great opportunity for both to work together in these key technologies for the future, mainly create and establish the Embrapa and Brazilian international network.

Acknowledgments

The Forschungszentrum Jülich (FZJ/Jülich) / IBG-2: Plant Science to the support and facilities, the Jülich Plant Phenotyping Center (JPPC), as well the Enabling Technologies group to good discussion and use of the laboratories. The coordinator of the Embrapa Labex Europe Program, Agropolis, Montpellier, France. The Head of Embrapa Secretariat of International Affairs – SRI and the coordinator of the Coordination of Scientific Cooperation (CCC), division of SRI, in charge of the Embrapa Labex Program.

References

- FIORANI, F.; SCHURR, U. Future Scenarios for Plant Phenotyping, Annual Review of Plant Biology, v. 64, n. 1, p. 267-291, 2013;
- HERRMANN, P. S. P.; SCHURR, U. In: Humboldt Kolleg 2013 / SCIENCES & TECHNOLOGY IN CONTEMPORARY LIFE: IMPACTS AND HORIZONS, Campos do Jordão-SP. XII Brazilian MRS Meeting, 2013. p. 43-44.





LANAPRE: UM EXEMPLO DE SUCESSO DO RELACIONAMENTO INSTITUCIONAL COMO FATOR ESTRATÉGICO DE TRANSFORMAÇÃO

C. Cury¹, P.P. Nascimento²

(1) Embrapa Pecuária Sudeste, Rodovia Washington Luiz, km 234, 13560-970, São Carlos, SP, cynthia.cury@embrapa.br

(2) Embrapa Sede, Parque Estação Biológica s/n, PqEB, W3 Norte, Asa Norte, Brasília, DF, 70770-901, petula.nascimento@embrapa.br

Resumo: O objetivo deste artigo é demonstrar como a Embrapa (Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária) vem implementando um novo modelo de gestão para P,D&I e apresentar o modelo, por meio de um estudo de caso, o LANAPRE (Laboratório de Referência Nacional em Agricultura de Precisão). As atividades de pesquisa e desenvolvimento científicos necessitam de mecanismos de gestão ágeis e eficientes, capazes de proporcionar condições para que os resultados sejam traduzidos em inovações voltadas para o desenvolvimento socioeconômico e ambiental. Neste sentido, o Governo e as instituições de C&T se organizaram fortemente para incorporar esta inovação na gestão, com vistas a dinamizar sua competitividade, buscando reduzir os entraves burocráticos. O estudo de caso demonstrará como um arranjo institucional bem constituído, que envolveu diversos atores, pôde construir um projeto, de relevante interesse nacional, que por meio de atuação conjunta, vai influenciar na elaboração de leis no âmbito do Congresso Nacional, permitindo que a alocação de recursos do orçamento da União possa vir a construir bases para a implementação de um laboratório que tem como proposta ser um agente integrador das várias dimensões da Agricultura de Precisão. Para a Embrapa não basta apenas gerar conhecimento, é preciso também gerenciar relacionamentos, uma vez que instituição nenhuma pode abraçar os desafios do futuro sozinha. Ou as instituições atuam em grande sinergia ou não vão conseguir superar os desafios. Complexidade, conhecimento e relacionamento são as marcas da inovação no futuro.

Palavras-chave: inovação institucional, arranjo institucional, instituições e organizações, agricultura de precisão, desenvolvimento institucional.

AN EXAMPLE OF SUCCESS THE INSTITUTIONAL RELATIONSHIP AS STRATEGIC FACTOR OF TRANSFORMATION

Abstract: The purpose of this article is to demonstrate how the Embrapa (Brazilian Agricultural Research Corporation) has been implementing a new management model for R, D & I and have the model through a case study, the LANAPRE (National Reference Laboratory in Precision Agriculture). Research activities and scientific development requires agile and efficient management mechanisms, able to provide conditions for the results to be translated into innovations focused on socioeconomic and environmental development. In this sense, the government and the institutions of S & T are strongly organized to incorporate this innovation in management, in order to boost their competitiveness, seeking to reduce bureaucracy. The case study will demonstrate how a well-organized institutional arrangement involving many actors, could build a project of national interest that through joint efforts, will influence the drafting of laws under the National Congress. It will also allow the resources allocation from the Federal budget that can come to build the foundations for the implementation of a laboratory that proposes to be an integration agent of various dimensions for Precision Agriculture. For Embrapa generate knowledge is not enough; one must also manage relationships, since no institution alone can embrace all the future challenges. The institutions will also need to work with great synergy or they will not be able to overcome all the challenges. Complexity, knowledge and relationships are the hallmarks of innovation in the future.

Keywords: institutional innovation, institutional arrangement, institutions and organizations; precision agriculture, institutional development.

1. Introdução

A proposta deste artigo é demonstrar como a Embrapa (Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária) vem implementando um novo modelo de gestão para P, D&I e apresentar esse novo modelo por meio de um caso de sucesso, o LANAPRE (Laboratório de Referência Nacional em Agricultura de Precisão), localizado em São Carlos (SP).

A Reforma do Estado, ocorrida em 1995, apontou a necessidade de serem adotados novos modelos de gestão para atividades de pesquisa e desenvolvimento.

Como registrou Veronese (2006), em seu artigo: “...a melhor maneira de localizar a absorção da agenda da reforma administrativa de 1995 pela política traçada na gestão passada do MCT está alinhada aos desafios institucionais e de modelos de gestão para as unidades de pesquisa. E dentro desses desafios institucionais estava a busca por novos formatos institucionais para a produção científica e tecnológica. Como poderão as unidades de pesquisa e as universidades manterem contatos com as empresas e a sociedade, com o mínimo de turbulência e o máximo de produtividade? Entendemos que o problema subjacente à busca por novos formatos institucionais é a realização da equação da inovação tecnológica”.

As atividades de pesquisa e desenvolvimento científicos necessitam de mecanismos de gestão ágeis e eficientes, capazes de proporcionar condições para que os resultados não sejam comprometidos, mas que sejam traduzidos em inovações valiosas para o desenvolvimento social, econômico e ambiental. Neste sentido, o Governo e as instituições de Ciência e Tecnologia se organizaram fortemente para incorporar esta inovação na gestão, tendo em vista ser esta uma atividade com características específicas, incompatíveis com procedimentos burocráticos que inviabilizam a sua competitividade.

Partindo do pressuposto que instituições, organizações e arranjos institucionais são fundamentais para que o Estado possa operacionalizar a sua agenda de políticas públicas, este artigo pretende reunir as dimensões institucional e organizacional para analisar o contexto da dinâmica de um novo modelo de gestão para instituições de P, D&I.

2. Métodos

Este artigo apresenta características de um estudo de caso intrínseco, pois constitui o próprio objeto de pesquisa. Aqui vamos analisar a trajetória da Embrapa na elaboração e implementação do Projeto do LANAPRE, como foi a articulação político-institucional para a execução e como foi a atuação dos atores para influenciar as políticas de governo, não só as diretamente ligadas à sua área de atuação.

A arquitetura institucional e a estrutura institucional são fundamentais para que possamos compreender a trajetória da Embrapa e a sua evolução no âmbito da gestão em inovação. North (1990) nos diz que “*se as instituições são as regras do jogo, as organizações são os jogadores*”. Só assim podemos entender a complexa interação entre instituições e organizações, sendo elas no ambiente nacional ou internacional, pois se as instituições são organizações de enquadramento, por outro lado, as organizações podem contribuir para a definição e transformações das regras institucionais.

2.1. Inovação institucional e a Embrapa

Hall (1986), apud Pierson e Skocpol (2008), demonstra que as instituições e organizações se interceptam para dar forma não somente às políticas governamentais mas também às estratégias e alianças dos grupos de interesse e intelectuais. Recentemente a abordagem do institucionalismo histórico tem acumulado um conhecimento amplo, tratando de questões importantes como a interseção entre política doméstica e internacional, transições democráticas entre outros temas (Pierson e Skocpol, 2008). Os autores apresentam três pontos importantes que caracterizam a abordagem institucionalista histórica na ciência política contemporânea. São elas:

(1) *Agenda substantiva*: abordam questões amplas e substantivas, de interesse de públicos diversos; (2) *Argumentos temporais*: para desenvolver argumentos explicativos sobre os resultados, o tempo é um fator importante, que especificará sequências e vai identificar transformações numa escala temporal e (3) *Atenção ao contexto e configurações*: analisam o contexto macro e formulam hipóteses sobre os efeitos combinados de instituições e processos, em vez de examinar somente uma instituição ou processo por vez.

Castro, AC. (2004) chama a atenção para o fato que Chang e Evans já assinalavam que nas sociedades modernas, as instituições costumam encarnar-se em organizações competentes e coordenadas, com regras formais e com capacidade de impor sanções coercitivas, como o governo ou empresas. E que o cerne da análise e da formulação de políticas deve ser a interação entre instituições, inovação e a estratégia organizacional.

Neste ponto podemos compreender que a Embrapa, apesar de ser uma empresa, representa não só uma organização, mas também uma instituição, uma vez que incorpora atividades de coordenação de Sistema Nacional de Pesquisa Agropecuária (SNPA), além de gerar tecnologias e atuando ativamente na elaboração de políticas públicas.

3. Resultados e Discussão

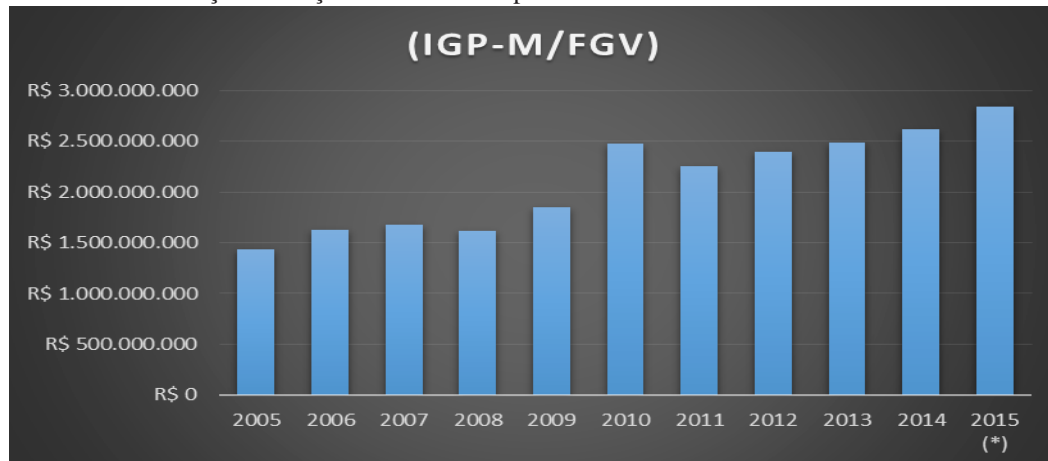
A Embrapa é uma instituição que, desde a sua criação, esteve atenta à necessidade de manter um relacionamento com outras instituições de pesquisa, públicas e privadas, com o setor privado, com os órgãos de governo e com o poder legislativo. O Programa de Fortalecimento e Crescimento da Embrapa (PAC Embrapa), elaborado no ano de 2008, destacou a necessidade de melhoria da gestão institucional. O documento afirma que: “... o apoio à pesquisa agropecuária passa por uma maior adequação de seu modelo de gestão, em especial no que se refere às suas relações com o setor privado que exige decisões rápidas”.

Durante toda a sua existência, a Embrapa contou com o apoio do governo, do legislativo, da sociedade, sempre buscando maneiras de implementar agilidade e flexibilidade na sua gestão.

O fortalecimento da relação com o parlamento é relevante e estratégico para a sustentabilidade institucional da empresa. Conforme relatado por Macêdo e Silva (1992), no início esta atividade ocorria: (1) *através de ações isoladas e individuais*; (2) *de forma mais “reativa” que “pró-ativa”*; (3) *concentrada em Brasília-DF*; (4) *voltada para alguns atores políticos em vez de para o segmento político*; (5) *sem informações organizadas e qualificadas sobre o negócio agrícola e sobre a realidade institucional*; (6) *sem uma base conceitual para sua orientação operacional*; e (7) *atrelada à forma tradicional de relacionamento entre o setor público e o segmento político*.

Na última década, esta importante atividade foi fortalecida na empresa e resultou em inúmeros ganhos para a instituição. Diversas políticas públicas de interesse do setor agropecuário foram formuladas. Podemos destacar, como resultado dessas ações mais efetivas junto ao Congresso Nacional, dois exemplos: quanto à formulação de políticas públicas, a aprovação da Lei 12.805/2013, que institui a Política Nacional de iLPF e quanto ao orçamento, obtivemos como resultado, um aumento substancial no orçamento da Embrapa, além de conseguir garantir nas últimas Leis de Diretrizes Orçamentárias (LDO) a ressalva do contingenciamento orçamentário.

Gráfico 1. Evolução do Orçamento da Embrapa¹.



Além da Embrapa, outras instituições públicas de pesquisa e programas do Ministério de Ciência, Tecnologia e Inovação foram beneficiadas com esta ressalva de contingenciamento, resultado de uma ação conjunta e articulada destas instituições junto aos parlamentares e executivo. Mais uma vez observamos ganhos destas relações institucionais.

Em Crestana e Fragalle (2014), está claro que o momento atual é o ideal para o estabelecimento de “*maior cooperação entre as instituições ligadas à formação de recursos humanos técnicos – especialmente as Redes Federais e Estaduais – e instituições de pesquisa como a Embrapa, organizações estaduais e universidades, cujas contribuições foram decisivas para que o País se tornasse referência em Agricultura Tropical*”. E ao falarmos de cooperação entre instituições, precisamos verificar que a interação não será somente entre elas, mas também entre disciplinas e problemas, que serão cada vez mais complexos e convergentes.

4. Conclusões

Para Crestana (2013), será necessário fazer tudo isso em combinações múltiplas ou simultaneamente, visando atingir um dado fim. Daí a ideia da convergência tecnológica. Um exemplo do que estamos falando é o uso da agricultura de precisão, que é um tema abrangente, sistêmico e multidisciplinar.

Em 2010, a Embrapa apresentou ao Congresso Nacional o projeto de implementação do LANAPRE, que tem como proposta ser um agente integrador das várias dimensões da Agricultura de Precisão, oferecendo uma área de integração para desenvolver padrões, realizar testes, validações e certificações de sistemas. O projeto apresentado demonstrou a importância do tema, o impacto abrangente para a agricultura nacional e a união de 54 parceiros, públicos e privados. Os recursos para a implantação do laboratório, na ordem de R\$ 7.144.081,00 foram conquistados com o apoio do Congresso Nacional, por meio de emendas da Comissão de Desenvolvimento Econômico, Indústria e Comércio – CDEIC da Câmara dos Deputados e de outras duas emendas individuais aprovadas para o orçamento de 2011. A intensa parceria entre parlamentares e instituições públicas, como a Embrapa, tem demonstrado a real dimensão da contribuição do parlamento para a construção do desenvolvimento nacional.

Compreender as transformações mundiais nas mais diferentes esferas – social - econômica e ambiental e a necessidade de intensificar cada vez mais as relações institucionais, está fazendo parte dos cenários de todas as organizações no mundo, pois hoje, o mercado se encontra diante de variáveis que retratam a sua atual tendência, como o empreendedorismo, a inovação, a ética nos negócios, os *stakeholders* e a sustentabilidade institucional.

Nas próximas décadas a complexidade será a norma em todos os campos do conhecimento. O mundo está mais imprevisível e multipolar, o que impõe às instituições de pesquisa desafios enormes, uma vez que trabalham com o futuro, cada vez mais difícil de antever.

¹ Fonte: Embrapa, atualizado pelo IGP-M/FGV (*) Projeto de Lei 13/2014.

Referências

- CASTRO, A. C. O Catching-up do sistema agroalimentar brasileiro: Fatos estilizados e molduras conceituais. 31^o Encontros anual da ANPOCS, Caxambu/MG, 2007. 35p.
- _____. Construindo Pontes: Inovações, Organizações e Estratégias como Abordagens Complementares. *Revista Brasileira de Inovação*. Rio de Janeiro, V.3, nº2, p.449- 473, jul./dez. 2004.
- CRESTANA, S. As tecnologias convergentes e o mundo contemporâneo: algumas reflexões em busca de uma síntese e de uma agenda responsável quanto à sustentabilidade dos sistemas de produção agrícolas. In: Paul, Joao Antônio de (Organizador). *Fórum de Estudos Contemporâneos: coletânea de conferências* Belo Horizonte; Imprensa Universitária - UFMG, 2013. 262 p., págs. 205-225.
- CRESTANA, S., FRAGALLE, E. A Trilha da Quinta Potência: um primeiro ensaio sobre ciência e inovação, agricultura e instrumentação agropecuária brasileiras. *REVISTA EIXO*, Brasília, v. 1, n. 1, jan-jun 2012. Disponível em: <http://revistaeixo.ifb.edu.br/index.php/RevistaEixo/article/view/8/24>. Acesso em: 26 Jul. 2014.
- LOPES, M. A segunda revolução da agricultura. *Anais do 14º Congresso Agribusiness*. Sociedade Nacional de Agricultura. 2013.
- MACEDO, M., SILVA, J. Assessoria Parlamentar e Sustentabilidade Institucional – Elementos para uma estratégia de ação na Embrapa. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento – Embrapa – Gabinete da Presidência. Brasília, Maio, 1992.
- PIERSON, P.; SKOCPOL, T. El Institucionalismo histórico en la ciencia política contemporánea. *Revista Uruguay de Ciencia Política*[on-line] 17/12/2008. Disponível em: <http://www.redalyc.org/articulo.oa?id=297322673001> Acessado em: 4 de abril de 2014.
- NORTH, D.C. *Institutions, Institutional change and economic performance*. Cambridge: Cambridge University Press, 1990.
- VERONESE, A. A busca de um novo modelo de gestão para a ciência, tecnologia e inovação na política do MCT (1995-2002). *RAP Rio de Janeiro* 40(1):107-25, Jan./Fev. 2006.



MERCADO DE APLICATIVOS MÓVEIS (APPS) PARA USO NA AGRICULTURA

M.D. Bambini¹, A. Luchiari-Júnior¹, L.A.S. Romani¹

(1) Embrapa Informática Agropecuária, Avenida André Tosello, 209, 13083-886, Campinas, SP,
martha.bambini@embrapa.br, ariovaldo.luchiari@embrapa.br, luciana.romani@embrapa.br

Resumo: Este artigo apresenta as características gerais do mercado de aplicativos móveis e seu uso na agropecuária. O trabalho envolveu revisões de literatura e pesquisa mercadológica nos *websites* que acompanham e analisam constantemente este mercado. Tendo em vista a grande popularização dos Apps na vida quotidiana por meio do desenvolvimento do mercado de *smartphones*, busca-se, com este trabalho, oferecer informações atualizadas e relevantes visando popularizar o uso de aplicativos pelos atores envolvidos na produção agrícola como gestores, consultores, extensionistas e produtores de diversos portes. O foco da pesquisa foi a busca de aplicativos móveis na área de Agrometeorologia para embasar as atividades da equipe do projeto “Aperfeiçoamento e evolução do sistema Agritempo: foco em ferramentas móveis, Web 2.0, WebGIS e estratégias de disseminação da tecnologia – Agritempo2”.

Palavras-chave: aplicativos móveis, apps, agrometeorologia, agropecuária, smartphones

MARKET OF MOBILE APPS APPLIED TO THE AGRICULTURAL SECTOR

Abstract: This article presents the general characteristics of the mobile apps market and its use in the agriculture. The paper involved literature review and market research on the websites that constantly follow and analyze this market. Given the great popularity of Apps in everyday life through development of the smartphone market, we seek, with this work, providing current and relevant information aimed at popularizing the use of applications by actors involved in agricultural production as managers, consultants, rural extension agents and producers of all sizes. The focus of this research was to search for mobile applications in the area of Agrometeorology to support activities of the team of the project “Improvement and development of Agritempo system: focus on mobile tools, Web 2.0, WebGIS and dissemination strategies of technology - Agritempo2”.

Keywords: mobile applications, apps, agrometeorology, agriculture, smartphones.

1. Introdução

Estima-se que o mercado de mobilidade corporativa deve movimentar cerca de US\$ 40 milhões em 2014, segundo levantamento apresentado pela Tata Consultancy Services, em parceria com a Perfecto Mobile, de acordo com APLICAÇÕES (2013 b).

Diniz (2010) destaca, em relação ao conceito de mobilidade, uma grande revolução que ocorreu nessa primeira década do século XXI na qual se destaca o papel central dos aparelhos celulares. Os chamados *smartphones* foram criados, no início dos anos 2000, com uma interessante proposta de integrar tarefas comuns aos PDA's (*Personal Digital Assistant*), aos celulares e aos computadores pessoais. Inicialmente, os custos dos *smartphones* eram muito elevados e a tecnologia existente bastante simples, se comparada aos equipamentos atuais. Nesta época, algumas grandes empresas começaram a atuar neste segmento, focando nichos específicos como executivos e entusiastas da tecnologia.

Já em 2007, houve uma mudança no público-alvo dos aplicativos móveis, tendo em vista que as telas táteis (*touch*) começaram a ser usadas nos telefones. Algumas características dos aparelhos que começaram a ser comercializados eram o multi-toque e o fato de não se necessitar do uso de uma caneta *stylus*, dando mais possibilidades e opções ao usuário.

Nesse ano foi lançado o iPhone, a primeira geração de *smartphones* projetada pela empresa Apple (2014) e comercializada em lojas próprias. Ele utiliza o sistema operacional da Apple, o iOS. Atualmente, este produto está em sua oitava geração com o lançamento dos iPhones 5C, 6 e 6 Plus em 2014. Características como: a sua interface de usuário, baseada em tela *touch* e teclado virtual; a possibilidade de conexão via rede Wi-Fi e sua capacidade de processamento, atraíram um grande número de usuários. Este grande número de vendas acabou por criar um novo paradigma no mercado de *smartphones*, tornando a Apple uma das empresas mais valiosas do mercado em 2011/2012 (em termos de venda de suas ações). O iPhone é o *smartphone* mais vendido em vários países como os EUA e o Japão.

Até 2007, os celulares basicamente faziam ligações, tiravam fotos, enviavam mensagens de texto (*Small Message Service*) e armazenavam uma agenda de contatos. O iPhone transformou o celular em um computador móvel, acoplando maior capacidade computacional e um maior número de sensores, criou-se um cenário inovador para a criação de milhões de aplicações, sofisticadas e contextuais.

Em 2007, foi lançado o Android, um sistema operacional para *smartphones* desenvolvido pela Google e distribuído sob o modelo *open-source* (software livre de código aberto). Este lançamento envolveu a criação da *Open Handset Alliance*, um consórcio de empresas de hardware, software e telecomunicações, devotadas ao avanço do modelo aberto para equipamentos móveis. Este sistema é popular entre empresas de tecnologia que necessitam de um produto disponível, de baixo custo e customizável para equipamentos de alta tecnologia.

Desta forma, estabeleceram-se dois modelos de negócios principais para o desenvolvimento e comercialização de Apps. O modelo de negócios aberto do Android contrasta fortemente com o modelo da Apple, que tem por diretriz produzir equipamentos e tecnologias que não permitem intercambiamento ou interoperabilidade com tecnologias de outros fornecedores, ao contrário do Android.

As informações do iPhone são gerenciadas em *website* comercial próprio da Apple: o iTunes. Nele, o usuário pode comprar aplicativos ou atualizar seu sistema operacional. Atualmente foi lançado o iTunes 7.6, para incluir versões de 64 bits do Windows XP e Vista.

A natureza aberta do Android encorajou uma grande comunidade de desenvolvedores e entusiastas a usar esta plataforma livre como uma base para projetos comunitários, que criam novas funcionalidades para usuários avançados. O sucesso deste sistema operacional fez com que este fosse alvo de ações de litígio de patentes no que se chamou de guerra dos *smartphones* (QUEM, 2011).

Dados de 2011, evidenciam as 5 principais empresas atuando no mercado de *smartphones*: Nokia (24,3%), Apple (18,7%), RIM (14%), Samsung (10,8%) e HTC (8,9%) — outras empresas, somadas, representam 23,2%. A Apple, mesmo comercializando apenas dois aparelhos, vendeu quase 19 milhões de iPhones e cresceu 114,1%. Já a Samsung, que apostou em aparelhos Android de primeira linha e campanhas publicitárias monstruosas, cresceu nada menos do que 350%.

Existe uma intensa competição pela posição de líder de mercado, antes estagnado por opções limitadas. Com isso, empresas de telefonia se viram obrigadas a investirem em informática ou buscarem novos parceiros e as empresas da área de tecnologia entraram nesse mercado, seja como proprietárias de hardware e software ou somente de um deles.

Os custos de acesso à internet móvel estão bem mais baratos assim como os telefones, que se tornam mais acessíveis às pessoas comuns, tornando-se um objeto de desejo de grande parte da população. As várias funções que os telefones podem realizar (como fotografar, acessar a internet, fazer ligações, enviar mensagens e servir de organizador pessoal com cadernos de contatos e agenda pessoal) bem como a possibilidade de instalar aplicativos diversos são a chave do sucesso dos *smartphones* atualmente. Em 2011, o número de Apps disponíveis no mercado chegava à notável marca de 1 milhão. Hoje, apenas pouco mais de dois anos depois, o número quase dobrou: em todo o mundo são 1,8 milhão de Apps. Os apps e suas funcionalidades tornam a experiência de se utilizar um *smartphone* muito mais divertida e produtiva. Pequenos apps podem informar, entre outras coisas, o horário de trens ou indicar um bom restaurante (APLICATIVOS, 2013, a)

Informações identificadas em pesquisa pela Bitkom, a associação das empresas alemãs de tecnologia da informação, mostrou que 38% dos usuários de *smartphones* estão dispostos a pagar pelos Apps e quase metade dos entrevistados (45%) quer usar apenas aplicativos gratuitos. A pesquisa também mostrou que um em cada seis usuários não baixou nenhum App para o seu *smartphone* (APLICATIVOS, 2013, a).

No caso do Brasil, segundo Pellanda (2010), o tópico da comunicação móvel vem crescendo em complexidade à medida que penetra em diferentes culturas e classes sociais, com grande impacto em diferentes camadas econômicas. Mesmo caracterizando-se por um país com extremas diferenças sociais, o Brasil é uma das nações a adotar, de forma mais intensa, novas tecnologias e a cultura digital.

No campo da telefonia celular, dados de 2010 apontam a existência de 140 milhões de aparelhos ativos, sendo 81% deste número comercializado em planos pré-pagos, cujo modelo de pagamento é responsável pela grande popularização da comunicação *wireless* no país. A comunicação móvel está transformando atividades econômicas e sociais ao permitir que várias funções da economia formal e informal sejam realizadas por celular (como atividades de profissionais *freelancers* como manicures, encanadores, vendedores que passam a ter escritórios móveis). Adicionalmente, uma grande parcela da população brasileira não possui ainda acesso a telefones fixos, devido à inexistência de infraestrutura em áreas rurais ou de favelas, por exemplo. Neste aspecto, a tecnologia sem-fio transpõe esse problema, caracterizando-se como um instrumento de inclusão digital e social.

2. Materiais e Métodos

Esta pesquisa foi realizada a partir de revisão de literatura e pesquisa sobre o mercado de aplicativos móveis bem como de pesquisa no portal Google Play (2014) que disponibiliza aplicativos gratuitos e pagos desenvolvidos para a plataforma Android.

3. Resultados e Discussão

No setor agropecuário, os aparelhos celulares vêm ajudando a levar informação e conhecimento para produtores de países em desenvolvimento como a Índia e alguns países da África. Os equipamentos móveis, mais baratos do que computadores de mesa, são mais fáceis de usar e podem ser transportados para outros locais, con-

forme a conveniência, tornando-se mais acessíveis para as populações locais e podendo se tornar um importante instrumento para tomada de decisão. Os celulares possuem um grande potencial de atuar no sentido de aumentar a qualidade de vida de populações rurais ao prover acesso à informação, serviços e produtos. Entre as informações mais buscadas estão a previsão e o estado do tempo.

Em 2013, no âmbito das atividades do projeto “Aperfeiçoamento e evolução do sistema Agritempo: foco em ferramentas móveis, Web 2.0, WebGIS e estratégias de disseminação da tecnologia – Agritempo2”, liderado pela Embrapa Informática Agropecuária¹, foi efetuada uma pesquisa no portal Google Play (2014) visando identificar aplicativos móveis aplicados ao setor agropecuário, à disposição para download gratuito, oriundos de vários países.

Considerando a área de atuação do projeto, a busca considerou os aplicativos de maior quantidade de *downloads* e visando identificar Apps que ofereçam algum tipo de informação agrometeorológica desde previsões do tempo, oferecimento de dados e cálculo hídrico. Foram utilizadas as palavras-chave: agrometeorologia e meteorologia.

A tabela 1 apresenta os Apps encontrados na busca, descrevendo suas principais funcionalidades.

Tabela 1. Aplicativos *mobile* encontrados na área de Agrometeorologia

Apps	Funcionalidades
AgroNews BASF português	Acessar as principais notícias do setor Agro, com a possibilidade de filtrá-las por tipo de cultura e região; obter a previsão do tempo oficial do CPTEC / INPE de 5 dias consecutivos, de qualquer cidade do país ou a partir de sua localização; acompanhar importantes indicadores financeiros do mercado Agropecuário.
New Holland Clima português	Fornece previsões de tempo e dados importantes para o agricultor, e um histórico das condições atuais comparadas com a média dos períodos anteriores. Também é possível acessar notícias importantes sobre o mercado agrícola.
Ag Weather Tools Telvent DTN, Inc. inglês	Este aplicativo ajuda os produtores a melhorar o planejamento operacional com alta precisão por meio do uso de GPS, dando-lhe aviso antecipado para enfrentar riscos climáticos por meio dos alertas personalizados.
Growing Degree Days iNet Solutions Group, Inc inglês	O aplicativo mede a maturidade da cultura. Por meio de dados como data do plantio, temperatura diária e pluviosidade, o aplicativo faz uma estimativa para a data de colheita.

Fonte: Google Play (2014)

Verificou-se que, dos aplicativos encontrados, dois apresentam soluções para o mercado brasileiro, tendo sido desenvolvidos por grandes empresas do Agronegócio (BASF e New Holland). Estes Apps associam o fornecimento de informações meteorológicas à disponibilização de informações sobre o mercado financeiro e notícias. O aplicativo da New Holland tem um cunho mais técnico no âmbito da agrometeorologia, fornecendo dados e informações mais detalhadas. Os aplicativos internacionais têm funcionalidades mais focadas na gestão da propriedade, associadas à questão do clima e tempo, como o oferecimento de alertas climáticos e o cálculo da data de colheita em função de sua maturidade.

4. Conclusões

Esta pesquisa foi desenvolvida com o intuito de apoiar os pesquisadores atuando no projeto Agritempo2 no desenvolvimento de aplicativos *mobile* na área de Agrometeorologia. Pretende-se ampliar as pesquisas de aplicativos voltados para o segmento de agricultura e pecuária, tendo em vista que aplicativos *mobile* podem se tornar excelentes instrumentos de Transferência de Tecnologia para a Embrapa, com grande potencial de crescimento na adoção em áreas rurais, e ampliação da rede de telefonia móvel e da Internet no campo, com foco especial nas populações jovens.

Referências

- APLICATIVOS para celulares movem mercado bilionário. Carta Capital, 24/07/2013. Disponível em: <<http://www.cartacapital.com.br/tecnologia/aplicativos-para-celulares-movem-mercado-bilionario-8851.html>> Acesso em: 11 set. 2014. (a)
- APLICATIVOS móveis corporativos devem faturar US\$ 40 milhões em 2014. Computer World. 20/09/2013. Disponível em: <<http://computerworld.com.br/negocios/2013/09/20/aplicativos-moveis-corporativos-devem-faturar-us-40-milhoes-em-2014/>>. Acesso em: 11 set. 2014. (b)
- APPLE Inc. Disponível em: <<https://www.apple.com/>> Acesso em: 11 set. 2014.
- APPS contextuais são o novo modelo dos aplicativos móveis. Disponível em: <<http://cio.com.br/tecnologia/2014/09/01/apps-contextuais-sao-o-novo-modelo-dos-aplicativos-moveis/>> Acesso em: 11 set. 2014.

1 Unidade de pesquisa descentralizada da Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (Embrapa).

- DINIZ, E. Mobilidade no século XXI. Pesquisa sobre o uso das Tecnologias da Informação e da Comunicação no Brasil 2005-2009 - Edição Especial Comemorativa 5 anos. [coordenação executiva e editorial Alexandre F. Barbosa ; tradução Karen Brito]. São Paulo : Comitê Gestor da Internet no Brasil, 2010.pp.67-70.
- GOOGLE PLAY. Disponível em: <<https://play.google.com/>> Acesso em: 11 set.2014
- QUEM inventou essa guerra? Época Negócios, 15/11/2011. Disponível em: <<http://epocanegocios.globo.com/Revista/Common/0,ERT262473-16642,00.html>> Acesso em: 11 set. 2014.
- MERCADO de smartphones já cresceu 80% em 2011; Apple e Samsung projetam disputa, 06/05/2011. Disponível em: <<http://gizmodo.uol.com.br/mercado-de-smartphones-ja-cresceu-80-em-2011-apple-e-samsung-projetam-disputa/>> Acesso em: 11 set. 2014.
- PELLANDA, E.C. Mobilidade: O crescimento das mídias móveis e o impacto nas relações sociais. Pesquisa sobre o uso das Tecnologias da Informação e da Comunicação no Brasil 2005-2009 - Edição Especial Comemorativa 5 anos. [coordenação executiva e editorial Alexandre F. Barbosa; tradução Karen Brito]. São Paulo : Comitê Gestor da Internet no Brasil, 2010.pp.61-66.



BASES DE DADOS: PROPRIEDADE INTELECTUAL E IMPLICAÇÕES À PESQUISA AGRÍCOLA

C.I.C. Mendes¹, A.M. Buainain²

(1) Embrapa Informática Agropecuária, Avenida André Tosello, 209, 13083-886, Campinas, SP,
cassia.mendes@embrapa.br

(2) Instituto de Economia, Universidade Estadual de Campinas, Unicamp, Rua Pitágoras, 353, 10383-857,
Campinas, SP, buainain@gmail.com

Resumo: Este trabalho tem por objetivo discutir a proteção jurídica às bases de dados e as implicações para atividades de P&D em institutos públicos de pesquisa agrícola. A metodologia utiliza consulta documental e análise do marco regulatório de propriedade intelectual aplicável à matéria. No âmbito internacional analisa-se a Convenção de Berna, o Acordo Trips e a Diretiva 96/9/CE, sobre proteção jurídica às bases de dados. Na esfera nacional, a lei no. 9.610/1998, de direitos autorais, e a lei nº. 12.527/2011 de acesso à informação. Conclui-se que o marco legal, os princípios da razoabilidade e da segurança jurídicas, se aplicados adequadamente, oferecem base jurídica para que os conteúdos das bases de dados geradas por projetos de P&D não sejam divulgados. As informações que podem ser divulgadas ao público em geral são as caracterizadas como de natureza pública e que não esvaziem a existência de outros direitos, como os de propriedade intelectual. A proteção do conteúdo das bases de dados precisa ser realizada com prudência para se promover o equilíbrio entre o nível protetivo e o princípio fundamental da liberdade à informação.

Palavras-chave: base de dados, propriedade intelectual, pesquisa agrícola, e-science.

DATABASES: INTELLECTUAL PROPERTY AND IMPLICATIONS FOR AGRICULTURAL RESEARCH

Abstract: This paper aims to discuss the legal protection of databases and its implications for R & D activities in public agricultural research institutes. The methodology relies on documental research and analysis of the regulatory framework applicable to intellectual property matters. At the international level, the Berne Convention, TRIPS Agreement and Directive 96/9 / EC on the legal protection of databases are analysed. At the national level, the copyright law no. 9610/1998, and the law no. 12 527/2011, on access to information, are reviewed. It is concluded that the legal framework and the compliance with the principles of fairness and legal certainty provide juridical basis to prevent disclosure of the content of databases using R & D projects data. The information that can be disclosed to the public in general are those public in nature, provided disclosure do not jeopardize the existence of other rights, such as intellectual property. Protection of the contents of databases must be done wisely to ensure balance between the level of protection and the fundamental principle of freedom to information.

Keywords: databases, intellectual property, agricultural research, e-science.

1. Introdução

O presente trabalho se insere no contexto de ampliação da importância da adoção de inovações e de tecnologias - dentre elas as tecnologias da informação - para aumento da competitividade agrícola.

A tecnologia da informação (TI) é entendida como sendo um conjunto de tecnologias que têm como base a informática (computadores e softwares), a microeletrônica (dispositivos eletrônicos, sistemas embarcados, de identificação, controle e monitoramento) e as telecomunicações - internet, televisão, telefonia e satélites (IBGE, 2009).

Na agricultura, é crescente a aplicação e importância da tecnologia da informação, tanto na esfera da produção (agricultura de precisão, por exemplo) como na gestão. De acordo com Bell *et al.* (2009), a tecnologia da informação possibilita a gestão de grandes volumes de dados gerados pelas simulações de modelos e em experimentos científicos, fazendo emergir a *e-science*, definida como sendo um conjunto de técnicas e tecnologias para desenvolver uma ciência baseada na computação e em grande volume de dados e em *big data*. Para Massruhá *et al.* (2011), brotam da *e-science* novos desafios tecnológicos que envolvem a realização, captura, análise, modelagem e visualização científica, com o objetivo de auxiliar os processos decisórios tanto de cientistas, como dos formuladores de políticas públicas.

A emergência da *e-science* e do uso de grande volume de dados estruturados em bases de dados suscita alguns questionamentos no que tange à proteção da propriedade intelectual destas bases de dados. As questões referem-se ao alcance protetivo e às implicações de uso dos conteúdos das bases de dados, principalmente quando

se tratarem de informações geradas em projetos de pesquisa e desenvolvimento (P&D), como os desenvolvidos pela Embrapa.

O objetivo deste trabalho é discutir a proteção jurídica às bases de dados e como a proteção afeta as atividades de P&D em institutos públicos de pesquisa agrícola, principalmente os que atuam em tecnologias da informação. Para tanto, o trabalho estrutura-se em 4 seções, incluindo esta introdução. A seguinte apresenta a metodologia utilizada. A terceira aborda os aspectos legais de proteção intelectual às bases de dados, com análise do marco regulatório aplicável à matéria, internacional e nacional, bem como as implicações para projetos de P&D agrícolas. Na quarta seção apresenta-se as considerações finais.

2. Materiais e Métodos

O procedimento metodológico utilizado se baseia na consulta documental e análise do marco legal de propriedade intelectual aplicável à proteção jurídica às bases de dados. São analisadas principalmente as leis relacionadas no Quadro 1.

Quadro 1. Relação dos documentos legais analisados no trabalho.

Ordem	Descrição do documento	Referência
Esfera internacional		
1	Convenção de Berna para a Proteção de Obras Literárias e Artísticas	Convenção (1971)
2	Acordo sobre Aspectos dos Direitos da Propriedade Intelectual Relacionados ao Comércio (TRIPs)	Brasil (1994)
3	Diretiva 96/9/CE que regulamenta no espaço europeu a proteção às bases de dados	Diretiva (1996)
Esfera nacional		
4	Lei nº 9.610/1998, de direitos autorais	Brasil (1998)
5	Lei nº 12.527/2011, de acesso à informação	Brasil (2011)

3. Resultados e Discussão

A tutela jurídica das bases de dados é regulamentada, no âmbito internacional, pela Convenção de Berna, de 1886, e pelo Acordo sobre Aspectos dos Direitos da Propriedade Intelectual Relacionados ao Comércio (TRIPs), de 1994, dos quais o Brasil é signatário, e no Brasil pela Lei 9.610, de 1998. No espaço europeu o tema é tratado pela Diretiva 96/9/CE, de 1996, e a Organização Mundial de Propriedade Intelectual, por meio da Proposta de Tratado sobre Base de Dados, de 1996, vem buscando um consenso internacional sobre o assunto.

Ambas as convenções internacionais - Berna e TRIPs - aplicam o direito autoral para a proteção à base de dados. A Convenção de Berna, em seu artigo 2(5), dispõe sobre a proteção das coleções que constituam criação intelectual, em função da seleção e organização de seus conteúdos. Por seu turno, o Acordo TRIPs traz, em seu artigo 10(2), a definição das bases de dados sob a expressão “compilações de dados” ou outro material, legíveis por máquina, que em função da seleção ou da disposição de seu conteúdo constituam criações intelectuais. Tal dispositivo legal esclarece que a proteção não se estenderá aos dados ou ao material em si. A União Europeia conferiu outra proteção às bases de dados, por meio de sua Diretiva Database 96/9/CE, que adota dois regimes jurídicos de proteção: a) o direito autoral para as bases de dados originais; b) e a proteção *sui generis* para as bases de dados não originais.

O Brasil, por sua vez, referente à lei de direitos autorais, em seu artigo Art. 7º, inciso XIII, incluiu como obras intelectuais protegidas “as coletâneas ou compilações, antologias, enciclopédias, dicionários, bases de dados e outras obras, que, por sua seleção, organização ou disposição de seu conteúdo, constituam uma criação intelectual” (BRASIL, 1998a). O mesmo artigo 7º, inciso XIII, em seu parágrafo segundo prescreve que a proteção concedida às bases de dados não abarca os dados ou materiais em si mesmos. Como se nota, o marco legal doméstico protege a forma de expressão da estrutura da base e não o conteúdo da base de dados.

Uma questão controvertida atinente às bases de dados refere-se à possibilidade de dupla proteção, de um lado a atribuída ao autor da base de dados e, do outro, ao autor de seu conteúdo. A proteção do conteúdo em si é o objeto da proteção *sui generis*, tendo como requisito a salvaguarda do investimento substancial, em termos financeiros, do organizador da base de dados.

O direito *sui generis* sobre o conteúdo da base de dados envolve dois direitos: o direito de acesso e o direito de utilização ou reutilização. O primeiro refere-se ao investimento relevante ou substancial do produtor, seja ele pessoa física ou jurídica, não se justificando o acesso à base de dados sem remuneração ao seu fabricante. O direito de utilização/reutilização, por sua vez, diz respeito ao direito exclusivo de uso do conteúdo da base de dados, podendo abranger até mesmo a simples utilização de um dado da base. Do exposto, surgem indagações quanto às implicações da aplicação da proteção *sui generis* em bases de dados em atividades de P&D de institutos públicos como a Embrapa.

Dentre as perguntas, destacam-se: quais são os direitos conferidos pela proteção legal aos institutos públicos de pesquisa titulares de bases de dados? O acesso ao conteúdo das bases de dados de titularidade de institutos públicos de PD&I deve ser público e irrestrito? Quando estes conteúdos consistirem em resultados de P&D, quais

as precauções para sua divulgação? Enfim, as questões suscitadas decorrem da natureza do titular: em que medida o fato de o titular ser uma instituição pública modifica a interpretação e aplicação da proteção às bases de dados, e no limite, da própria propriedade intelectual?

A lei autoral pátria confere ao titular do direito patrimonial sobre uma base de dados o direito exclusivo, a respeito da forma de expressão da estrutura da referida base, de autorizar ou proibir a reprodução, a tradução, a adaptação, a distribuição e a comunicação ao público.

Uma situação que pode envolver o acesso ao conteúdo da base de dados refere-se ao seu enquadramento na exceção prevista na Lei no. 12.527/2011, a qual regula o acesso à informação previsto na Constituição Federal (BRASIL, 2011). A referida lei prescreve que o acesso à informação compreende os direitos (de qualquer cidadão) de obter informação relativa à implementação, acompanhamento e resultados dos programas, projetos e ações dos órgãos e entidades públicas, bem como metas e indicadores propostos.

A primeira situação refere-se à hipótese em que o acesso ao conteúdo das bases de dados não será ir-restrito quando estas se enquadrarem na exceção do § 1º do artigo 7º da Lei 12.527/2011. Este dispositivo legal estabelece que o acesso à informação não compreende “informações referentes a projetos de P&D científicos ou tecnológicos cujo sigilo seja imprescindível à segurança da sociedade e do Estado”, estando tais informações contidas numa base de dados, este dispositivo poderá ser aplicado. A Controladoria Geral da União (2011) esclarece que as informações imprescindíveis à segurança da sociedade são aquelas que envolvem a vida, a segurança ou saúde da população, e as relativas à segurança do Estado referem-se à soberania nacional, às relações internacionais e às atividades de inteligência).

Complementarmente, o artigo 22 da lei de acesso à informação prevê que para a restrição de acesso às informações também podem ser utilizados o sigilo e o segredo industrial quando as informações se caracterizarem como decorrentes de atividades econômicas de exploração pelo Estado. A esse respeito, Vale (2013) defende que os mencionados artigos da Lei 12.527/2011 estão alinhados com a Lei da Propriedade Industrial (9.279/1996), que prevê no artigo 195, inciso XI, a proteção à informação vinculada à inovação e propriedade intelectual, que pode decorrer da execução de projetos de pesquisa científica-tecnológica.

4. Conclusões

A emergência da *e-science* fez surgir questionamentos quanto às implicações da proteção intelectual às bases de dados que estruturam e organizam grandes volumes de dados e informações, principalmente os advindos de projetos de P&D de institutos públicos.

Como assegura o marco legal mencionado, em especial as leis de propriedade industrial e a de acesso à informação, a observância dos princípios da razoabilidade e de segurança jurídica são princípios norteadores para que as informações sobre projetos de PD&I tecnológico-científicos não sejam divulgadas, incluindo-se aquelas informações que estiverem expressas em bases de dados. Por outro lado, as informações que podem ser divulgadas ao público em geral são as caracterizadas como de natureza pública e que não esvaziem a existência de outros direitos, como os de propriedade intelectual.

O intercâmbio de dados e informações entre institutos de pesquisa e de ensino que cooperam tecnicamente para a criação, obtenção dos dados e estruturação em bases de dados, pode ser regulamentado por meio de instrumentos jurídicos celebrados entre as partes – tais como contratos, convênios e termos de cooperação técnica –, prevendo os direitos, obrigações e tipos de uso dos dados. A divulgação e o acesso aos conteúdos para o público em geral – para fins de difusão de tecnologia – pode ser regida por uma licença de uso.

A proteção do conteúdo das bases de dados precisa ser realizada com prudência para se promover o equilíbrio entre o nível protetivo e o princípio fundamental da liberdade à informação.

Referências

- BELL, G.; HEY, T.; SZALAY, A. Beyond the data deluge. *Science*. V. 323, no. 5919, p. 1297-1298, Mar. 2009. Disponível em: <<https://www.sciencemag.org/content/323/5919/1297.summary>> Acesso em: 8 abr. 2014.
- BRASIL. Decreto 1.355, de 30 de dezembro de 1994. Promulga a Ata Final que Incorpora os Resultados da Roda-da Uruguai de Negociações Comerciais Multilaterais do GATT. Disponível em: <http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/decreto/antigos/d1355.htm>. Acesso em: 4 out. 2013.
- BRASIL, Lei no. 9.610, de 19 de fevereiro de 1998. Lei de Direitos Autorais. Disponível em: <http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/leis/19610.htm> Acesso em: 10 maio 2013.
- BRASIL. Lei no. 12.527, de 18 de novembro de 2011. Lei de acesso à informação. Disponível em: <http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_ato2011-2014/2011/lei/l12527.htm> Acesso em: 8 out. 2013.
- CONTROLADORIA GERAL DA UNIÃO. Acesso à Informação Pública: Uma introdução à Lei 12.527, de 18 de novembro de 2011. Brasília, 2011.
- CONVENÇÃO de Berna relativa à proteção das obras literárias e artísticas. Revisão de Paris de 24 jul. 1971.
- DIRETIVA. Diretiva 96/9/CE do Parlamento Europeu e do Conselho, de 11 de Março de 1996, relativa à proteção jurídica das bases de dados. Disponível em: <<http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=CELEX:31996L0009:PT:HTML>>. Acesso em: 04 out. 2013.
- INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA - IBGE. O setor de tecnologia da informação e comunicação no Brasil 2003-2006. Estudos e pesquisas: informação econômica. Rio de Janeiro, n. 11, 2009.
- MASSRUHÁ, S. M. F. S.; SOUZA, K. X. S. de; LEITE, M. A. de A.; MOURA, M. F.; SARAIVA, A. M. Tendências e perspectivas da Tecnologia da Informação aplicação à agricultura. In: MENDES, C.I.C.; OLIVEIRA,

- D.R.M.S.; SANTOS, A.R. (org.). Estudo do Mercado Brasileiro de Software para o Agronegócio. Embrapa Informática Agropecuária: Campinas, 2011, 184 p.
- VALE, H. E. G. A inovação tecnológica, o princípio da transparência administrativa, a Lei nº 12.527/2011 e a ordem internacional. Jus Navigandi, Teresina, ano 18, n. 3534, 5 mar. 2013. Disponível em: <<http://jus.com.br/artigos/23880>>. Acesso em: 8 out. 2013.



ICT E MEIO PRODUTIVO - DESAFIANDO CERTOS MITOS PARA A INOVAÇÃO TECNOLÓGICA

C.C. Pusinhol¹

(1) Embrapa Instrumentação, Rua Quinze de Novembro, 1452, 13560-161, São Carlos, SP,
carlos.pusinhol@embrapa.br

Resumo: Este artigo apresenta as práticas de inovação tecnológica, envolvendo uma Instituição de Ciência e Tecnologia - ICT e uma empresa privada, como uma ação possível, facilmente acessível, simples, eficiente e eficaz, mesmo com as diferenças culturais a serem superadas. Um estudo de caso foi realizado para analisar e demonstrar as contribuições dessa prática da inovação aberta, além de descrever um caso que ocorreu na Embrapa Instrumentação. É um tema atual e essencial para a competitividade das empresas. Existe uma clara necessidade de estudos sobre o assunto, tendo aprofundamento e isenção das organizações. A junção das capacidades inventivas, através da implementação de projetos com a participação de atores do setor privado e da academia, parece ser de grande viabilidade, tanto técnica como financeira, para enfrentar os desafios atuais. Esta pesquisa pretende contribuir para futuros estudos que visam compreender e melhorar o processo, tornando-o possível, para demonstrar que o modelo pode trazer resultados positivos para as empresas privadas de qualquer tamanho, assim como para as ICTs, quando eles se integram com o objetivo de desenvolver novos conhecimentos tecnológicos. No caso abordado a interação para inovação tecnológica foi positiva para ambas as partes.

Palavras-chave: inovação, ICT, estratégia, co-titularidade.

IST AND THE PRODUCTIVE SECTORS - CHALLENGING CERTAIN MYTHS FOR THE TECHNOLOGICAL INNOVATION.

Abstract: This paper presents the practices for technological innovation, involving an Institution of Science and Technology - IST and a private company, as a possible action, easily accessible, simple, efficient and effective, even with cultural differences to be overcome. A case study was performed to analyze and demonstrate the contributions of this practice of open innovation, in addition to describing a case which occurred at Embrapa Instrumentation. It is a current and essential theme for the competitiveness of companies. Exists a clear need for studies on the subject, having deepening and exemption of the organizations. The junction of inventive capabilities through the implementation of projects with the participation of actors from the private sector and academia, seems like of great viability, both technical as financial, to meet current challenges. This research intends to contribute to future studies aimed at understanding and improving the process, making it possible to demonstrate that the model can bring positive results to private companies of any size, as well as ISTs when they integrate with the goal of developing new technological knowledge. In the case approached the interaction for technological innovation was positive for both parties.

Keywords: innovation, institution of science and technology, strategy, co-ownership.

1. Introdução

1.1. Contextualização

A Inovação tecnológica é uma estratégia de gestão empresarial que tem como função quebrar um estado de equilíbrio das forças econômicas, através da inserção de novos produtos em um determinado segmento ou mercado; como afirmado por Schumpeter (1934), “a inovação é a fonte crucial de competição efetiva, de desenvolvimento econômico e de transformação da sociedade”.

Em um momento de hipercompetitividade, o conhecimento advindo apenas de setores internos das organizações, responsáveis por gerar novidades que surpreendam e encantem os consumidores, não é mais suficiente e viável economicamente. A interação com outras empresas para se obter maior celeridade, eficiência e eficácia no processo de inovação tecnológica surge como uma via de fácil acesso e extremamente possível, ainda que pese o fato de diferenças culturais a serem vencidas.

1.2. Objetivos

- Descrever um caso prático de inovação aberta realizado na Embrapa Instrumentação e apontar as contribuições do modelo utilizado para o aumento da competitividade no meio produtivo

- Demonstrar como colocar em prática a teoria da inovação aberta entre ICTs e empresas privadas.

1.3. Justificativa

No Brasil a literatura sobre a efetiva interação entre ICTs e o meio produtivo é escassa. Trata-se de um tema atual e essencial para a competitividade das empresas. Exemplificar casos de interação entre ICTs e empresas privadas é uma demonstração de como colocar em prática a teoria da inovação aberta.

Considera-se que é importante partilhar as experiências, vividas e narradas neste estudo, por apresentar uma experiência real e eficaz de como levar ao mercado soluções inovativas, advindas de uma somatória de capacidades inventivas. Isto graças a esforços técnicos concatenados entre ICTs e o meio produtivo, pautando por maior simplicidade na execução do projeto, utilizando o conhecimento das ferramentas de gestão disponíveis e com a eliminação de diversos mitos que tem sido barreiras no desenvolvimento da indústria e da agricultura brasileira. Além de aspectos técnicos, com pertinente complexidade, temos a necessidade de vencer os obstáculos culturais dentro das próprias organizações – ICT e empresas do meio produtivo, para que se possam ter resultados efetivos para a sociedade

2. Materiais e Métodos

Este é um estudo que utiliza o modelo de pesquisa descritiva e o método de análise qualitativa. Neste trabalho foi realizado um estudo de caso vivenciado e acompanhado pelo autor em sua atuação profissional como gestor de negócios tecnológicos, na Embrapa Instrumentação em São Carlos – SP. Segundo Godoy (1995), em suas descrições de análise qualitativa, “o pesquisador é o instrumento-chave, o ambiente é a fonte direta dos dados, não requer o uso de técnicas e métodos estatísticos, têm caráter descritivo, o resultado não é o foco da abordagem, mas sim o processo e seu significado, ou seja, o principal objetivo é a interpretação do fenômeno objeto de estudo”. O exemplo real e atual foi uma opção por possibilitar a melhor compreensão do fenômeno (VERGARA, 2004).

É bastante incipiente a literatura sobre o relacionamento de empresas do meio produtivo e instituições de ciência e tecnologia, organizações com focos bastantes distintos, com objetivo da inovação tecnológica. Existe a clara necessidade de outros estudos sobre o tema, que possuam um aprofundamento e que tenham isenção quanto o status das organizações, no sentido de demonstrar uma nova possibilidade que apresenta resultados e que envolve diferentes atores.

3. Resultados e Discussão

No contexto de interação para inovação aberta estão inseridas a Embrapa Instrumentação, que se diferencia por atuar em áreas pouco comuns as ciências do campo, como física, química, materiais, computação, e a empresa Tecnicer Tecnologia Cerâmica Ltda., pequena empresa do ramo cerâmico, que tem seu foco voltado ao desenvolvimento de equipamentos inovadores e que possuam características que atendam as necessidades do mercado, como facilidade de uso, robustez e custos atrativos.

Após a interação técnica inicial entre os pesquisadores da Embrapa e da Tecnicer, passou-se a tratar dos aspectos burocráticos para a formalização jurídica e foi firmado um contrato de cooperação técnica para o “desenvolvimento de novos sensores autônomos para aplicações em manejo de irrigação, na detecção de poluentes e na quantificação de nutrientes minerais solúveis no solo”, visto que a necessidade de um instrumento jurídico é fator indispensável em qualquer ação conjunta entre empresas. Esse rito foi cumprido no caso analisado, sendo que um ponto a ser destacado foi a rapidez com que a parceria surtiu efeito.

A junção de capacidades inventivas, através da execução de projetos com a participação de atores da iniciativa privada com a área acadêmica, parece ser um caminho de grande viabilidade, tanto técnica como financeira para fazer frente aos desafios atuais, pois as tecnologias precisam atender as necessidades dos consumidores, inclusive com a agregação de diferenciais de preço ou qualidade, que são particularmente importantes no caso de disponibilização de tecnologias alternativas.

A necessidade de tecnificação no campo é um fato indiscutível, para que se possa aumentar a produtividade e diminuir o desperdício, porém a resistência a mudanças é um dos maiores entraves aos novos entrantes ou a novas tecnologias para o setor. Uma das possibilidades para se superar esse problema é a união com uma entidade que tem grande confiabilidade com essa parcela do meio produtivo. Essa ação é uma estratégia bastante interessante e eficaz, em mercados com características similares.

Decorridos apenas 14 meses (de fev/2012 a abr/2013), o trabalho de pesquisa realizado em parceria apresentou seu primeiro resultado, sendo realizado um depósito de patente de tecnologia, para sensor dedicado a manejo de irrigação”, decorrente da ação inovativa conjunta. Observa-se ainda que dentro deste prazo estão inclusos a redação da patente e seu trâmite de depósito em escritório nacional.

Este fato torna transparente que a pesquisa inovativa, envolvendo uma ICT e uma empresa privada, pode ser célere, eficiente e eficaz, muito ao contrário do postulado por grande parte de “especialistas” no tema. Finalizando o processo, para que a empresa parceira pudesse produzir e comercializar os produtos advindos da parceria, foi celebrado um licenciamento da tecnologia para a empresa Tecnicer. Esta ação prevê que o licenciado pagará *royalties* para a ICT, a cada produto vendido ou serviço prestado.

3.1. Principais resultados identificados

A celeridade no surgimento de novos conhecimentos, que podem ser utilizados para a elaboração de produtos inovadores, é um dos grandes fatores motivadores e de convencimento da pertinência da inovação aberta, para as empresas privadas. Do lado das ICTs, temos o fato da pesquisa desenvolvida chegar até os consumidores, rápida e efetivamente.

A interação entre centros de pesquisa e pequenas empresas apresenta elementos para o estabelecimento de uma Cultura Inovadora pervasiva e bilateral de aprendizado conjunto, visto que o caminho para a inovação tecnológica aberta envolvendo ICTs e o meio produtivo normalmente começa pela troca de informações entre os técnicos das empresas parceiras, o que é facilitado em organizações com menores estruturas e com o “tomador de decisão” próximo e acessível.

A pequena empresa, no sentido mercadológico, pode enfrentar a concorrência através da Inovação Tecnológica, com aumento da margem de lucro, com uma possível diminuição de custos e mantendo o nível de emprego, o que vai ao encontro do afirmado por Kupfer e Hasenclever (2002), “as inovações podem proporcionar redução de custos, ganhos de produtividade, aumento na qualidade dos produtos ou serviços, assimetria competitiva e, freqüentemente, monopolização temporária de uma oportunidade de mercado, auferindo maiores lucros .

A organização do meio produtivo, ao ser parceiro de uma ICT no desenvolvimento de uma tecnologia, em que seja possível o depósito de uma patente em co-titularidade, tem a vantagem competitiva de um período de sigilo, em que não será publicado o texto da patente. É estratégico no sentido de ser um monopólio temporário, em que a concorrência não terá acesso aos conceitos e fundamentos utilizados no desenvolvimento da tecnologia.

Pode-se ressaltar que no caso tratado a questão da interação para a inovação tecnológica é positiva para ambas as partes. Do lado da ICT é efetivamente uma pesquisa aplicada, algo que a sociedade consegue reconhecer como uma entrega concreta da empresa pública, ou seja é o cumprimento de uma das suas missões. De outro lado também para a empresa parceira é um ponto positivo, que alia uma empresa de pequeno porte a um centro nacional de pesquisas em instrumentação, com um novo produto que tem grandes chances de sucesso comercial devido a carência técnica e consequentemente mercadológica de sensores dedicados ao controle ou manejo da irrigação. Pode-se com certeza afirmar que é um “ganha – ganha” com G maiúsculo, para os atores envolvidos.

4. Conclusões

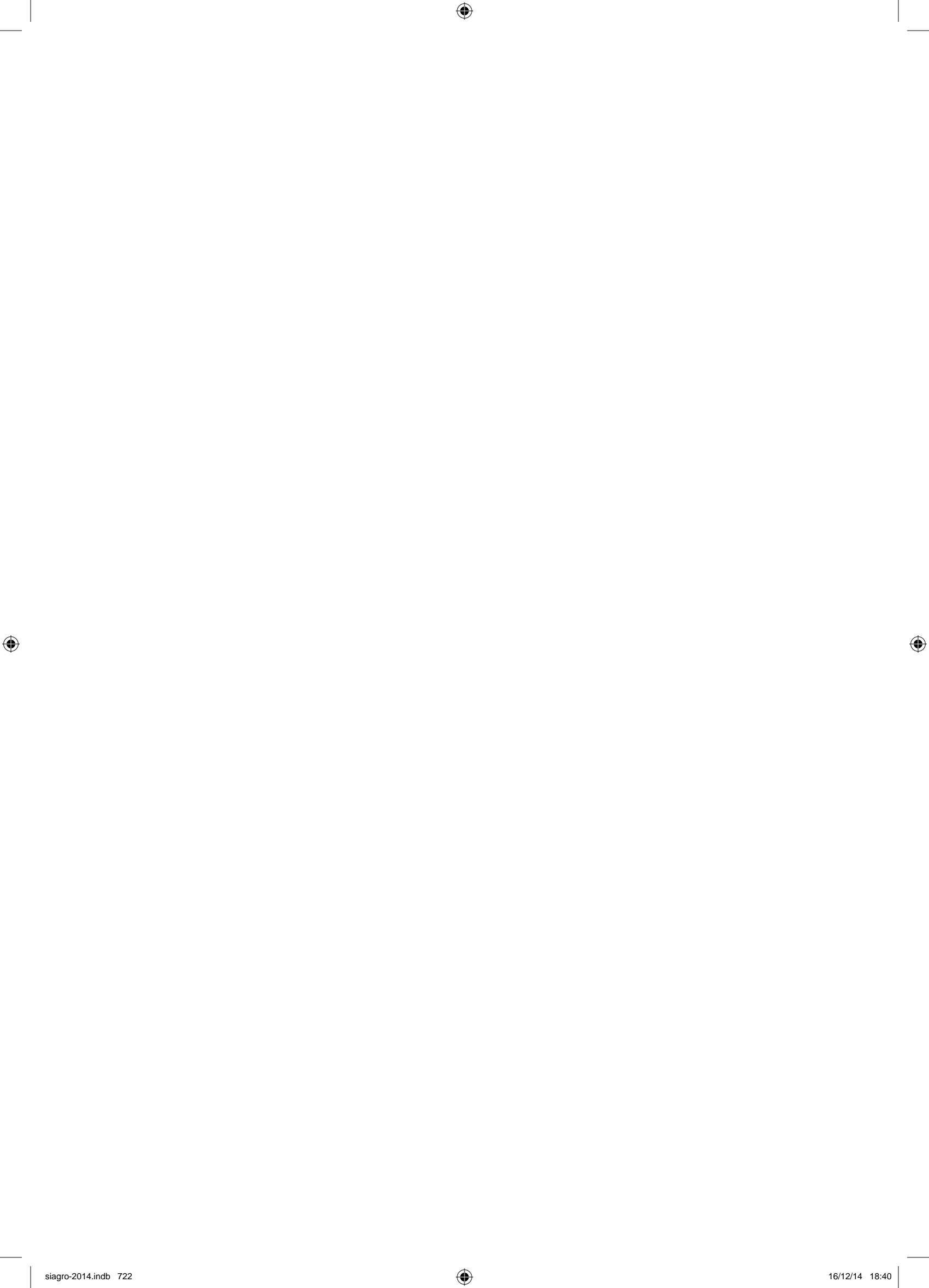
- Por meio deste estudo de caso de interação entre empresa privada e ICT, foi mostrado a quebra de paradigmas como que as instituições de pesquisa eram morosas, acadêmicas e mercadologicamente inviáveis.
- Que existem fortes diferenças culturais a serem vencidas.
- Pela descrição do passo a passo da interação entre ICT e empresa privada, e seus resultados, foi demonstrado um método viável de como colocar em prática a inovação aberta.

Agradecimentos

Um especial agradecimento ao mestre Adonai Gimenez Calbo, que com muita paciência e sabedoria tem influenciado diretamente o avanço do meu conhecimento.

Referências

- GODOY, A. S. Introdução a pesquisa qualitativa e suas possibilidades. Revista de Administração de Empresas. São Paulo, v. 35, n. 2, p. 57-63, Mar./Abr. 1995.
- KUPFER, D. & HASENCLEVER, L. (Orgs.). Economia industrial; fundamentos teóricos e práticos no Brasil. Rio de Janeiro: Campus, 2002.
- SCHUMPETER, J. (1934) The theory of economic development. Harvard University Press. Cambridge.
- VERGARA, S. C. Projetos e relatórios de pesquisa em administração. 5. ed. São Paulo: Atlas, 2004.





RESULTADOS E LEGADOS CONCEITUAIS ESTABELECIDOS NO ÂMBITO DA REDE DE INOVAÇÃO E PROSPECÇÃO TECNOLÓGICA PARA O AGRONEGÓCIO

P.E. Cruvinel¹

(1) Embrapa Instrumentação Agropecuária, Rua XV de Novembro, 1452, 13560-970, São Carlos, SP, paulo.cruvinel@embrapa.br

Resumo: A Rede de Inovação e Prospecção Tecnológica para o Agronegócio (RIPA/CT-Agro/FINEP/CNPq) foi organizada em novembro de 2003 e desenvolvida com base em gestão compartilhada. Sua gestão envolveu um Comitê Gestor Nacional e Comitês Gestores Regionais com representação multiinstitucional. A RIPA foi estabelecida no Brasil como parte de uma estratégia tecnológica para a articulação sistêmica do processo de inovação para o agronegócio da agricultura tropical. Este trabalho apresenta resultados e conceitos que foram estabelecidos e que são utilizados no setor como instrumentos essenciais para a antenagem de oportunidades e conhecimento das ameaças, bem como para a caracterização das demandas no segmento com governança corporativa compartilhada.

Palavras-chave: inovação, agricultura, agronegócio, rede colaborativa, estratégia, competitividade.

RESULTS AND LEGACIES ESTABLISHED BY THE NETWORK FOR FORESIGHT AND TECHNOLOGY INNOVATION IN AGRIBUSINESS

Abstract: The Network for Foresight and Technology Innovation in Agribusiness (RIPA/CT-Agro/FINEP/CNPq) was organized in November 2003 and developed based on shared management. Its structure for management has included a National Managing Committee and others located in each Region of Brazil, all of them based on a multi-institutional arrangement. The RIPA was established in Brazil as part of a technology strategy for the systemic coordination of the innovation process for the agribusiness from the tropical agriculture. This paper presents results and concepts that have been established and are being used like essential tools to organize knowledge, opportunities and to prevent threats as well as to characterize the demands in the segment using shared governance.

Keywords: innovation, agriculture, agribusiness, collaborative network, strategy, competitiveness.

1. Introdução

A Rede de Inovação e Prospecção Tecnológica para o Agronegócio (RIPA) foi concebida em 2003 como uma iniciativa do Comitê Gestor do Fundo Setorial de Agronegócios. O Professor Dr. Sérgio Mascarenhas foi o seu Coordenador Geral e a rede contou com expressiva colaboração da Professora Dra. Yvonne Primerano Mascarenhas, a qual atuou como sua Vice Coordenadora, ambos do Instituto de Estudos Avançados da Universidade de São Paulo (IEASC/USP, São Carlos).

A RIPA foi originalmente estabelecida com base em proposta formulada pelo Pesquisador e representante da Academia Professor Dr. Silvio Crestana (Embrapa Instrumentação Agropecuária, Embrapa/CNPq/DIA e Sociedade Brasileira para o Progresso da Ciência, SBPC) e pelos representantes do Setor Produtivo Dr. Alysso Paolinelli (Confederação Nacional da Agricultura, CNA) e Dr. Luiz Antônio Pinazza (Associação Brasileira do Agronegócio, ABAG), os quais compunham o Comitê Gestor do Fundo Setorial de Agronegócio, na época sob a coordenação do Professor Dr. Jorge Almeida Guimarães, do Ministério da Ciência e Tecnologia.

O processo da inovação tecnológica já vinha sendo discutido em países desenvolvidos, porém, foi em 1990 que foi editada pela primeira vez o Manual de Oslo que tratou de uma proposta de diretrizes para coleta e interpretação de dados sobre inovação tecnológica com o objetivo de orientar e padronizar conceitos, metodologias e construção de estatísticas e indicadores de pesquisa de P&D de países industrializados (Organização para a Cooperação e Desenvolvimento Econômico, OCDE, 1990). Para as teorias mais tradicionais da economia, a tecnologia estabelece como estes fatores poderão ser combinados para a produção de bens e serviços. Nos modelos mais conhecidos de desenvolvimento econômico (SOLOW, 2007) a tecnologia é um fator exógeno ao desenvolvimento, estando relacionado à simples e natural evolução dos mercados, que respondem ao crescimento das reservas e do investimento. Já para os autores schumpeterianos, essa visão neoclássica pode estar incompleta, uma vez que ela reduz a importância que a tecnologia efetivamente tem como motivadora do desenvolvimento, sendo considerada uma variável endógena na economia, vez que ela promove a competitividade e o progresso social (SCHUMPE-TER, 1982).

Nos dias de hoje, é reconhecido que existem diferentes origens para a inovação tecnológica. No entanto, na literatura econômica tradicional há duas abordagens principais que procuram tratar do assunto. Uma que considera as inovações seguindo um modelo linear conhecido como *science push*. Outra seguindo o modelo *demand pull*. Devido às limitações dos modelos anteriores, o modelo mais aceito é o chamado *chain-linked* divulgado pela OECD, em que as repetidas interações e retroalimentações que caracterizam o processo de inovação são representadas em torno da atividade de um projeto, tomada como a atividade aglutinante da nova tecnologia. Para esse enfoque, derivado da literatura neoschumpeteriana, uma inovação científica e tecnológica consiste, basicamente, na transformação de uma ideia em produto novo ou aperfeiçoado, introduzido com sucesso no mercado. Logo, hoje é claro o conceito de que o processo de inovação tecnológica é complexo e requer a interação de um conjunto de instituições e de competências. Assim o modelo de rede colaborativa que viabilize uma atuação multidisciplinar e que agregue um conjunto plural de instituições pode contribuir estrategicamente para melhorias na tomada de decisão sobre o que fazer e como organizar as capacidades tecnológicas para a inovação em escala de um País, Região, Estado, ou mesmo se considerado a escala de território.

No âmbito do agronegócio, no Brasil, a própria evolução dos paradigmas sociais e ambientais levou à necessidade de se buscar uma melhor forma para se conceber a visão de sociedade e sua inserção nos processos de auxílio à decisão para a busca de maior comprometimento para a competitividade das cadeias agroindustriais e da inovação institucional (CRESTANA, 2010). Da mesma forma, o gerenciamento agrícola e o desenvolvimento de novas tecnologias e a inovação tecnológica passaram a considerar a sustentabilidade para o desenvolvimento dos processos associados às cadeias produtivas.

Este trabalho apresenta de forma sintética os resultados e legados conceituais decorrente do desenvolvimento da RIPA no auxílio ao desenvolvimento da pesquisa agrícola do Brasil.

2. Materiais, Métodos e Resultados

A base da modelagem da RIPA foi concebida considerando-se elementos que possibilitassem a organização de inteligência para o desenvolvimento do processo de antenagem e captação de demandas da sociedade. O método de prospecção utilizado na rede foi apresentado ao Comitê Gestor Nacional pelo Professor Dr. Silvio Crestana, o qual foi adaptado a partir de sua atuação como Coordenador do Labex nos Estados Unidos, junto ao USDA (Departamento de Agricultura dos Estados Unidos). Logo, se buscou ajustar técnicas e metodologias de priorização dessas demandas, o estabelecimento de redes regionais de competências e um instrumento da cibercultura para auxílio a uma articulação sistêmica e contínua. Também, houve a organização das comunidades de prática de âmbito regional, as quais representam o modelo do novo ambiente de interação de competências. Neste contexto, considerou-se a proposta de Wenger, onde o foco de atenção se afasta da cognição para se aproximar das preocupações com a aprendizagem no âmbito da área de interesse (WENGER, 1998). A Figura 1 apresenta uma estrutura esquemática do modelo de abordagem utilizado na RIPA. Os Workshops foram desenvolvidos com abordagem metodológica fundamentada não apenas na participação de *stakeholders* dos segmentos do governo, da academia (ensino e pesquisa), setor produtivo e terceiro setor, mas também com o uso do método Delphi (DALKEY & HELMER, 1963) adaptado. Em 2004 e 2006 houve a realização de ampla articulação de competências e instituições dos segmentos de Governo, Setor produtivo, Academia e Terceiro Setor, bem como foi realizada prospecção tecnológica nas cinco regiões do Brasil (FINEP, 2010). Também, houve a dedicação de tempo para se buscar conhecer o Perfil Profissional no Meio Rural, visando subsidiar diagnóstico e a definição de estratégias. Houve também, a elaboração de Cenários de atuação das instituições de P,D&I para o agronegócio para o horizonte 2023, bem como pela elaboração de uma base prospectiva de demandas de interesse do setor de produção. Os Cenários elaborados no âmbito da RIPA já foram utilizados como subsídio ao planejamento estratégico da Embrapa e das Empresas Estaduais de Pesquisa Agropecuária (OEPAs), bem como pelo próprio Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento do Brasil. Entre 2008 e 2009 houve a organização de oficinas técnicas destinadas à articulação de competências e elaboração de portfólios de projetos em temas priorizados como: segurança, qualidade e tecnologia de alimentos para o consumidor, envolvendo produtos de origem vegetal e produtos de origem animal; agroenergia, envolvendo etanol, biodiesel, florestas plantadas e resíduos; aquicultura, que envolveu carcinicultura marinha, piscicultura marinha, piscicultura continental, qualidade de recursos hídricos para manejo na aquicultura, logística e infraestrutura de produção, desenvolvimento de cadeias em estruturação (algocultura, carcinicultura de água doce, malacocultura, peixes ornamentais e ranicultura, bem como mudanças climáticas e uso sustentável de recursos renováveis, envolvendo os segmentos correlatos aos assuntos agricultura e carbono (influência da agricultura nas mudanças climáticas); vulnerabilidades (influência das mudanças climáticas na agricultura); vulnerabilidade dos sistemas agrícolas regionais, recurso natural na visão de sistemas de produção, água (uso e conservação, incluindo bioma várzea e áreas de mangue); mitigação dos efeitos climáticos na produção agrosilvipastoril; uso sustentável de recursos renováveis: aproveitamento da biodiversidade, adaptação de espécies vegetal e animal com ênfase em piscicultura continental na Amazônia, novos produtos e água, envolvendo patrimônio, qualidade, incluindo bioma várzea e áreas de mangue (NCR, I Workshop, 2004; NCR, II Workshop, 2005; NCR, III Workshop, 2005; NCR, IV Workshop, 2005; NCR, V Workshop, 2006; ROSENTHAL et al, 2008 NCR, Plataforma em Aquicultura, 2010; CAMARGO, 2010; CRUVINEL & ASSAD, 2011).

Outro aspecto relevante que contribuiu para o resultado viesse a ser alcançado, foi o modelo de gestão concebido, o qual requereu uma sistematização de competências e organizações que visaram o planejamento e o desenvolvimento da cadeia do conhecimento nos vários temas abordados com base em premissas do desenvolvimento sustentável e a geração de riqueza. Todos estes resultados foram organizados em relatórios técnicos e oficializados junto ao Comitê Gestor do Fundo Setorial de Agronegócios para subsidiar o processo de tomada de decisão

e a elaboração de editais ou chamadas de projetos por encomendas, ou ambos, conforme preconiza a legislação específica que normaliza a sua forma de operação junto ao Ministério da Ciência e Tecnologia, hoje conhecido como Ministério da Ciência, Tecnologia e Inovação.



Figura 1. Modelo de abordagem, onde as plataformas priorizadas foram relacionadas aos agrupamentos das demandas captadas.

Outro resultado relevante produzido foi a organização de um modelo de observatório tecnológico para a inovação no agronegócio com base em desenvolvimento local, o que auxilia para o estabelecimento de uma cultura sobre a importância da inovação como elemento dinamizador do desenvolvimento econômico-social, onde se observam crescentes esforços de compreensão da trajetória de acumulação tecnológica e da dinâmica do progresso técnico através da análise dos sistemas de inovação e da geração de indicadores de ciência, tecnologia e inovação (CT&I).

4. Conclusões

É complexa a tarefa de explorar o futuro para um melhor planejamento. Muito embora a maioria dos atores econômicos, políticos e sociais espere, mais cedo ou mais tarde, defrontar-se com algum tipo de descontinuidade, muitos deles ainda planejam com base em tendências do passado ou em um único futuro mais provável. Entretanto, esses elementos predeterminados limitam o espectro de possibilidades de futuro. Neste contexto, a rede disponibilizou uma avaliação sobre os fatores incertos do segmento, bem como uma reflexão estratégica frente a futuros alternativos, preparando melhor os subsídios para o processo de tomada de decisão dos gestores públicos e privados, fundamentada em inteligência e gestão estratégica do conhecimento e governança corporativa compartilhada.

Agradecimentos

É reconhecido o apoio recebido do Comitê Gestor do Fundo Setorial de Agronegócio, da Financiadora de Estudos e Projetos (FINEP), do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), bem de todas as instituições e pessoas do Brasil e do exterior que auxiliaram na construção da Rede de Inovação e Prospecção Tecnológica para o Agronegócio (RIPA).

Referências

- CAMARGO P. C. Oficina de trabalho para o avanço das inovações tecnológicas no processamento e industrialização do leite na região Sul do Brasil, Rede de Inovação e Prospecção Tecnológica para o Agronegócio, ISBN 9788599592793, pp. 124, 2010.
- CRESTANA S. Relatório do seminário preparatório “Internacionalização da inovação brasileira” In: Consolidação do Sistema Nacional de Ciência, tecnologia e Inovação (SNCTI), Parcerias Estratégicas. Centro de Gestão e Estudos Estratégicos, Ed. Esp., Brasília DF, v.15, no. 31, pp. 269-282, jul-dez, 2010.
- CRUVINEL, P. E.; ASSAD E. D. Estudo do Mercado Brasileiro de Softwares para o Agronegócio: cenários, prospecção e oportunidades, In: SW Agro Estudo do mercado brasileiro de software par o agronegócio Eds.: Cássia Isabel Costa mendes, Deise Rocha Martins dos Santos Oliveira, Anderson Rodrigo dos Santos. ISBN 9788586168048, Capítulo 5, pp.131-145, 2011.
- DALKEY, N.; HELMER O. An experimental application of the Delphi method to the use of experts. Management Science, Vol. 9, No. 3, April, pp. 458-467, 1963.
- FINEP, Rede de Inovação e Prospecção Tecnológica para o Agronegócio (RIPA), RELATÓRIO TÉCNICO FINAL, Convênio. nº 01.06.0875.00, março, 2010.
- NÚCLEO DE COORDENAÇÃO DA RIPA, Estruturação de Plataforma em Aquicultura, Planejamento, Programação e Resultados, ISBN 9788586463235, 2010.

- NÚCLEO DE COORDENAÇÃO DA RIPA, Resultados do I Workshop da Rede de Inovação e Prospecção Tecnológica para o Agronegócio, Região Sul, Londrina, 7 a 11 de novembro de 2004.
- NÚCLEO DE COORDENAÇÃO DA RIPA, Resultados do II Workshop da Rede de Inovação e Prospecção Tecnológica para o Agronegócio, Região Nordeste, Gravatá, 2 a 5 de maio de 2005.
- NÚCLEO DE COORDENAÇÃO DA RIPA, Resultados do III Workshop da Rede de Inovação e Prospecção Tecnológica para o Agronegócio, Região Norte, Belém, 8 a 11 de agosto de 2005.
- NÚCLEO DE COORDENAÇÃO DA RIPA, Resultados do IV Workshop da Rede de Inovação e Prospecção Tecnológica para o Agronegócio, Região Centro Oeste, Campo Grande, 6 a 9 de novembro de 2005.
- NÚCLEO DE COORDENAÇÃO DA RIPA, Resultados do V Workshop da Rede de Inovação e Prospecção Tecnológica para o Agronegócio, Região Sudeste, Ribeirão Preto, 12 a 15 de março de 2006.
- OCDE (1990) Oslo Manual, First Edition, GUIDELINES FOR COLLECTING AND INTERPRETING INNOVATION DATA, The Measurement of Scientific and Technological Activities. Accessed in <http://www.sourceoecd.org/scienceIT/9264013083>.
- ROSENTHAL, A.; UCHÔA JUNIOR, P. P. M.; CRUVINEL, P.E. Estruturação de Plataforma de C,T&I: Segurança, Qualidade e tecnologia de Alimentos para o Consumidor, Embrapa, IEASC, RIPA, ISBN 9788562158001, 2008.
- SCHUMPETER, J. A. (1982). Teoria do Desenvolvimento Econômico. Coleção Os Economistas. Editora Abril Cultural, São Paulo.
- SOLOW, R. Heavy Thinker, Review of Prophet of Innovation: Joseph Schumpeter and Creative Destruction, by Thomas K. McCraw. The New Republic, May 21, pp. 48-50, 2007.
- WENGER, E. Communities of Practice: learning, meaning and Identity. Cambridge, USA: Cambridge University Press, 1998.



FOSSA SÉPTICA BIODIGESTORA: EXPERIÊNCIA DE TRANSFERÊNCIA DE TECNOLOGIA NA AMAZÔNIA LEGAL

C.R. Marmo¹, W.T.L. da Silva²

(1) Embrapa Acre, Rodovia BR 364, km 14, 69900-970, Rio Branco, AC, renato.marmo@embrapa.br

(2) Embrapa Instrumentação, Rua XV de Novembro, 1452, 13560-970, São Carlos, SP,
wilson.lopes-silva@embrapa.br

Resumo: O Brasil ainda tem grande carência no que diz respeito ao saneamento básico para a área rural. Esta realidade é reflexo da falta de tecnologias simples e eficientes aliadas a pouca ênfase em políticas públicas, bem como à própria percepção dos agricultores que muitas vezes não têm consciência da necessidade do saneamento básico em suas residências. Este trabalho apresenta resultados das ações de transferência de tecnologia da Fossa Séptica Biodigestora - sistema simples de tratamento de esgoto desenvolvido na Embrapa - em 23 comunidades rurais do Acre e Rondônia nos anos de 2012 a 2014. Discorre-se a respeito da metodologia adotada para a montagem das Unidades Demonstrativas a fim de proporcionar a capacitação para os agentes locais, mobilização junto aos órgãos governamentais e terceiro setor, assim como discussão das premissas quanto à instalação da tecnologia. A montagem das unidades piloto tem demonstrado que as tecnologias de saneamento básico rural da Embrapa têm perfeita aderência com a realidade do campo. O processo de transferência na forma de Unidades Demonstrativas depende diretamente do envolvimento de instituições parceiras, da participação das instituições de extensão rural e dos beneficiários finais, responsáveis pela manutenção e uso dos sistemas.

Palavras-chave: esgoto doméstico, saneamento básico rural, tratamento de esgoto.

SEPTIC TANK BIODIGESTER: TECHNOLOGY TRANSFER EXPERIENCE IN THE AMAZON RAIN-FOREST REGION

Abstract: Brazil still has great lack regarding to basic sanitation for the rural area. This reality reflects the lack of simple and efficient technologies combined with little emphasis on public policy as well as the own perception of farmers who often do not realize the need for sanitation in their homes. This paper presents results related to Septic Tank Biodigester transfer technology; a simple sewage water treatment plant developed at Embrapa - in 23 rural settlements in Acre e Rondonia States between 2012 and 2014. It related to methodology adopted for the assembly of Demonstration Plants (DP) to provide training for local staff, mobilization among government agencies and the third sector, as well as discussion of the assumptions regarding the installation of the technology. The assembly has demonstrated that Embrapa's technologies for rural sanitation have perfect grip with the reality of the Brazilian country sites. The transfer process using DP directly depends on the involvement of partner institutions, the participation of extension players as well as the final beneficiaries, responsible for the maintenance and use of systems.

Keywords: domestic wastewater, rural sanitation, wastewater treatment.

1. Introdução

O acesso aos serviços de saneamento básico ainda é apontado como um dos principais desafios para que a crise sanitária que agrava a qualidade de vida de milhares de pessoas de todo o mundo seja vencida. O problema é tão grave que a Organização das Nações Unidas (ONU) estabeleceu o tema como um dos Objetivos do Milênio. Mais de 1 bilhão de pessoas no mundo não tem acesso a um banheiro, o que representa 15% da população mundial, destacando-se que o Brasil possui quase 7,2 milhões de habitantes sem esse benefício. A diarreia mata em torno de 2.195 crianças por dia no mundo e faz mais vítimas do que a AIDS, a malária e o sarampo (TRATA BRASIL, 2014). Neste contexto, o Brasil, em face de sua extensão e significativas diferenças entre as regiões, apresenta variações em diversos índices sociais e demográficos. A população rural da Região Norte representa um universo de 4,2 milhões de pessoas, onde apenas 22% tem acesso adequado ao abastecimento de água e o somatório de domicílios utilizando fossas rudimentares ou sem solução de esgotamento sanitário representa 66,1% do total (IBGE, 2012).

Em função das características físicas da região Amazônica, a população da zona rural muitas vezes situa-se distante dos núcleos urbanos e sem acesso adequado aos serviços de saneamento básico, notadamente ao abastecimento de água tratada e à correta disposição dos resíduos sólidos e esgotamento sanitário. Tal situação

possui reflexo direto na qualidade de vida do morador do campo, principalmente quanto à exposição às doenças de veiculação hídrica, relacionadas à falta de saneamento básico.

A Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (EMBRAPA) desenvolveu em 2001 uma tecnologia de tratamento de esgotos domésticos, cujo intuito é substituir o sistema de fossas negras, que contaminam o solo e o lençol freático. A Fossa Séptica Biodigestora é composta de três caixas de fibra de vidro, conectadas exclusivamente aos resíduos do vaso sanitário, ocorrendo nas duas primeiras o processo de fermentação biológica anaeróbia e na terceira o armazenamento do efluente. As caixas são interligadas por conexões de PVC de esgoto 100 mm, responsáveis pela recirculação da matéria orgânica que, em contato a aplicação mensal de 5 litros de esterco bovino fresco, fornece ao produtor rural um biofertilizante aplicável à fertilização no solo de diversas culturas agrícolas (NOVAES et al., 2002).

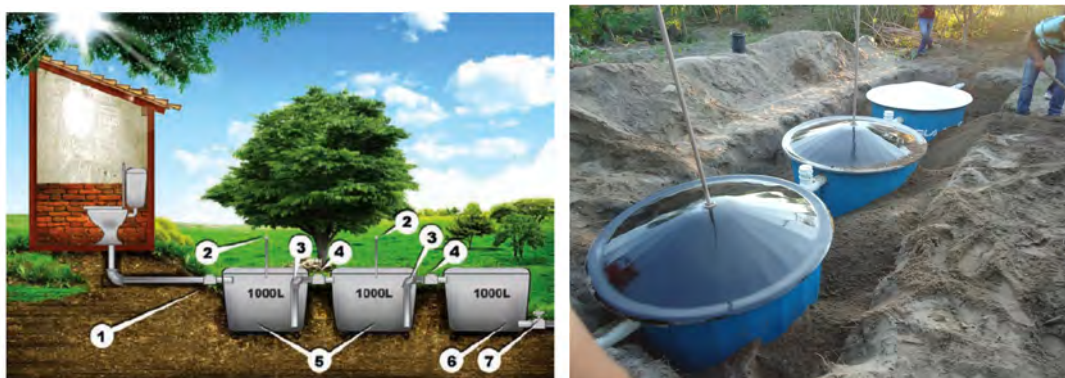


Figura 1. Esquema do sistema da fossa séptica biodigestora (1) Válvula de retenção; (2) Válvula de alívio de gases; (3) Curva longa PVC 90°; (4) Tê de inspeção; (5) e (6) Caixas d'água fibra de vidro 1.000 L; (7) Registro PVC 50 mm.

Em 2003, a experiência foi reconhecida pelo Prêmio Fundação Banco do Brasil de Tecnologia Social (FUNDAÇÃO BANCO DO BRASIL, 2010). Mais recentemente, em 2011, a fossa séptica biodigestora ficou entre as três melhores tecnologias submetidas ao Prêmio Mercocidades de Ciência e Tecnologia, competição internacional realizada na América do Sul. Costa e Guilhoto (2011) mostraram que para cada real investido na Fossa Séptica Biodigestora, a sociedade tem de retorno R\$ 4,60, principalmente pela melhoria da saúde dos beneficiários, que acaba por refletir em toda a economia.

O objetivo deste trabalho é discorrer a respeito do processo de transferência de tecnologias sociais em saneamento básico na região Amazônica entre os anos de 2012 e 2014, especificadamente no que se refere à Fossa Séptica Biodigestora.

2. Materiais e Métodos

2.1. Metodologia

O procedimento adotado em todos os projetos de instalação seguiu a seguinte ordem de ações: diagnóstico, convencimento dos beneficiários, capacitação, instalação de UD e acompanhamento. Como forma de se estabelecer os critérios técnicos adequados à implantação das UD's, inicialmente houve a realização de diagnóstico dos locais a fim de que fossem atendidas certas premissas básicas ou pré-requisitos tais como:

- g) Existência de fornecimento de água ao sistema, seja por meio de rede de água ou poço;
- h) Presença de banheiro com vaso sanitário, ligado ao sistema de distribuição de água da propriedade;
- i) Presença de inoculante (esterco bovino) na propriedade ou na vizinhança;
- j) Propriedade rural de uso contínuo e com quantidade adequada de usuários;
- k) Produtor rural com cultivos em sua propriedade, compatíveis com os indicados para o uso do efluente.

O diagnóstico, quando feito pelos parceiros, contou com a capacitação dos técnicos da Embrapa. Tal acompanhamento foi fundamental para que todos os pré-requisitos fossem atendidos, já que os mesmos são indispensáveis para o funcionamento correto da tecnologia. O convencimento aos usuários ocorre de forma direta aos beneficiários, mostrando as vantagens da adoção da tecnologia (saúde, uso do fertilizante, etc.) e a simplicidade na instalação e no manuseio.

Visando permitir a ampla divulgação das Tecnologias, optou-se por adotar uma metodologia de Curso de Capacitação Teórico incluindo a montagem das unidades piloto durante os eventos de divulgação e capacitação. Em cada evento, realizou-se uma explanação técnica baseada nas premissas para o funcionamento do sistema e nos benefícios que seriam obtidos com a divulgação da tecnologia operando em condições plenas de atender aos resultados ambientais, sociais e econômicos do produtor contemplado.

3. Resultados e Discussão

O presente trabalho foi oriundo dos processos de transferência da tecnologia da Fossa Séptica Biodigestora realizados entre 2012 e 2014 em municípios do Acre, Rondônia e Maranhão.

Tabela 1. Unidades Demonstrativas (UDs) implantadas na Amazônia entre 2012 e 2014.

Município	Quant. Sist.	Recursos/Parceiros
Plácido de Castro - AC	01	Sistema Embrapa de Gestão (MP4)
Porto Velho - RO	19	Fundação Cargill e USAID
Codó - MA	01	Plano Brasil Sem Miséria: Gov. Federal
Urbano Santos - MA	01	Plano Brasil Sem Miséria: Gov. Federal
Mâncio Lima - AC	01	Instituto HSBC Solidariedade, SOS Amazônia, WWF Brasil

Verificou-se nos locais visitados para a instalação das UD's as condições comuns à área rural na Amazônia: famílias com condições inadequadas de acesso à água tratada e instalações precárias de destino dos esgotos domésticos. Em virtude da facilidade de disposição dos dejetos, as instalações sanitárias são improvisadas em escavações ou valas abertas no solo, sem nenhum tipo de tratamento adequado, potencialmente contaminando o lençol freático que inclusive abastece o próprio poço de captação de água da residência e dos vizinhos.

No processo de escolha dos locais de instalação das UD's, destacamos que foi imprescindível o envolvimento das Prefeituras no que se refere ao comprometimento em se construir banheiros e a interligação dos reservatórios de água ao sistema proposto. Nestes três casos, os produtores rurais apresentavam todos os pré-requisitos para a instalação do sistema, com exceção do banheiro. Por se tratar de famílias cuja renda nunca permitiu a construção de tais instalações, houve o aporte de recursos das Prefeituras para que, anteriormente à implantação das fossas sépticas, fossem contemplados com banheiros com vaso sanitário ligado à rede de água da propriedade.

Constatou-se que foi fundamental estabelecer um diálogo com as Prefeituras locais apoiadoras do projeto, bem como com os beneficiários, da necessidade de se executar instalações de banheiro com vaso sanitário, imprescindíveis para a montagem das UD's.



Figura 2. Imagens da montagem do sistema com participação dos integrantes dos cursos.

Nas Unidades Demonstrativas visitadas regularmente, verificou-se que a utilização da Fossa Séptica Biodigestora está sendo realizada de maneira adequada, inclusive quanto à aplicação mensal do inoculante bovino, quanto à utilização do efluente como um biofertilizante orgânico.

A estratégia da área de Transferência de Tecnologia da Embrapa, no âmbito das Fossas Sépticas Biodigestoras envolve a instalação e o acompanhamento de unidades piloto com o intuito de treinar multiplicadores, assim como apresentar a tecnologia aos órgãos governamentais e formadores de opinião, visando políticas públicas com futura adoção em larga escala.

No que se refere aos aspectos básicos das tecnologias, foi possível que os participantes dos eventos, a maioria deles extensionistas e técnicos, efetivamente saíssem dos cursos habilitados a orientar e montar sistemas em suas áreas de abrangência de trabalho.

4. Conclusões

As tecnologias sociais de Saneamento Básico Rural da Embrapa, notadamente a Fossa Séptica Biodigestora e o Clorador Embrapa, são nacionalmente conhecidas. A variedade das instituições envolvidas nos projetos apresentados reflete a permeabilidade que as tecnologias sociais de Saneamento Básico Rural da Embrapa têm perante a sociedade, sejam no âmbito governamental, terceiro setor e iniciativa privada.

O processo de transferência de tecnologias sociais na forma de Unidades Demonstrativas depende diretamente do envolvimento de instituições parceiras, da participação das entidades de extensão rural e dos beneficiários finais, responsáveis pela manutenção e uso dos sistemas.

Agradecimentos

EMBRAPA; SOS Amazônia; WWF; Instituto HSBC Solidariedade; Fundação Cargill; USAID; Prefeituras de Codó e Urbano Santos (MA), Porto Velho (RO) e Mâncio Lima (AC).

Referências

- COSTA, C. C.; GUILHOTO, J. J. M. Saneamento Básico Rural no Brasil: uma análise de impacto e da proposta da fossa séptica biodigestora. In: XVI Encontro Nacional de Economia Política, Uberlândia. 2011.
- FUNDAÇÃO BANCO DO BRASIL. Fossa Séptica Biodigestora: Saúde e Renda no Campo. 2010. 32 p. Disponível em < <http://www.fbb.org.br/data/files/BD/A2/39/CB/4205A31009818793BD983EA8/Cartilha%20Fossas%20Septicas%20Biodigestoras.pdf>>. Acesso em: 05 set. 2014, 32 p.
- IBGE. Pesquisa Nacional por Amostra de Domicílios - PNAD. Rio de Janeiro. 2012.
- NOVAES, A. P.; SIMÕES, M. L.; NETO, L. M.; CRUVINEL, P. E.; SANTANA, A.; NOVOTNY, E. H.; SANTIAGO, G.; NOGUEIRA, A. R. A. Utilização de uma Fossa Séptica Biodigestora para Melhoria do Saneamento Rural e Desenvolvimento da Agricultura Orgânica. São Carlos: Embrapa Instrumentação Agropecuária, 2002. 5p. Comunicado Técnico 46.
- TRATA BRASIL. Saneamento no Mundo. 2014. Disponível em <<http://www.tratabrasil.org.br/saneamento-no-mundo>>. Acesso em: 05 set. 2014.



A INDÚSTRIA BRASILEIRA DE BENS DE CAPITAL MECÂNICOS, O SIAGRO E A NECESSIDADE URGENTE DE MELHORIA DO ECOSISTEMA INSTITUCIONAL BRASILEIRO

S. Crestana¹

(1) Embrapa Instrumentação, Rua Quinze de Novembro, 1452, 13560-970, São Carlos, SP,
silvio.crestana@embrapa.br

Resumo: Em função do diagnóstico e dos objetivos de realização do SIAGRO 2014 este artigo pretende analisar aspectos de conjuntura e do ambiente institucional e suas consequências para geração de inovação e mercado de tecnologias do setor de bens de capitais mecânicos agrícolas, bem como sugerir demandas e propostas para melhoria do cenário. A queda de competitividade da indústria de máquinas e equipamentos e uma breve comparação com a inovação no setor de biotecnologia serão realizadas para ilustrar a necessidade urgente de melhoria do ecossistema institucional brasileiro em inovação.

Palavras-chave: máquinas e implementos agrícolas, ambiente institucional, competitividade, inovação.

THE BRAZILIAN INDUSTRY OF MECHANICAL CAPITAL GOODS, THE SIAGRO AND THE URGENT NEED OF IMPROVING THE COUNTRY INSTITUTIONAL ECOSYSTEM

Abstract: Taking into account the diagnostics and the goals to be achieved by SIAGRO 2014 this paper intends to evaluate the present conditions and the institutional environment and its consequences to generate innovation and the technology market regarding the sector of agricultural mechanical capital goods and suggest demands and proposals to improve the scenario, as well. The decrease of country competitiveness of the referred sector and a comparison with the innovation in the sector of biotechnology will be shown to illustrate the urgent need of improvement of the Brazilian institutional ecosystem on innovation.

Keywords: agricultural machines and implements, institutional environment, competitiveness, innovation.

1. Introdução

Considerando uma síntese do diagnóstico realizado pelo SIAGRO de que, especificamente:

- 1) O setor de máquinas e implementos passa por uma fase de grandes ajustes frente ao mercado nacional e global;
- 2) A necessidade de se juntar as forças públicas com as privadas e,
- 3) A necessidade de se encontrar modelos que propiciem parcerias público-privadas em inovação.

Considerando ainda, de acordo com o SIAGRO, os seguintes objetivos:

- 1) Levantar e, se possível, contribuir para priorizar demandas do setor privado e público, em instrumentação agropecuária, com vistas a estabelecer prioridades de pesquisa e inovação e,
- 2) Elaborar um documento final com propostas de iniciativas de colaboração público-pública e público-privada em instrumentação agropecuária, com o estabelecimento de compromissos entre os diversos atores presentes, com o objetivo de contribuir para alavancar a competitividade e a sustentabilidade da agricultura brasileira.

Em função dos quesitos acima fica claro o desafio de se unir as lideranças intelectuais, corporativas e institucionais na construção de cenários mais favoráveis à implementação e ampliação das atuais atividades de Ciência, Inovação e Mercado no país.

Neste contexto, o objetivo desse artigo é colaborar para a discussão e priorização de demandas e com as referidas propostas. Mais especificamente pretende-se chamar atenção de que o ambiente institucional brasileiro visando novos arranjos institucionais para parcerias estratégicas, à altura do tamanho dos desafios, é inadequado. Em particular, pretende-se abordar e alertar para a necessidade urgente de se construir processos de inteligência estratégica para lidar com a crescente desindustrialização da Indústria Brasileira de Bens de Capital Mecânicos, em particular, o setor de máquinas e implementos agrícolas. Além disso, quando se considera a origem das importações de máquinas e equipamentos fica evidente o rápido crescimento da China, na segunda posição do ranking.

Assim, considerando-se que ela já é o principal destino das exportações agrícolas brasileiras fica evidente a relação de interdependência entre o Brasil e a China. A partir dessa constatação, fica evidente a necessidade de avaliação mais profunda e a criação de fóruns de inteligência para nosso melhor posicionamento estratégico frente aos futuros compromissos considerando-se os grandes interesses mútuos, em jogo.

2. Queda de Competitividade da Indústria Brasileira de Máquinas e Implementos

Para o presidente da Associação Brasileira de Máquinas e Equipamentos (ABIMAQ), a matriz econômica brasileira está empobrecendo. “Estamos deixando de ser indústria e sendo fornecedores de serviços de menor valor agregado. (...) A indústria da transformação está sendo dizimada no País. Esse segmento está em um processo de desindustrialização, que não é clássica. É de uma maneira silenciosa. Passamos de indústria para montadoras e, no limite, para importadoras. Esse fenômeno não está sendo captado nem pelo IBGE. A ponta desse iceberg está começando a aparecer no PIB e na balança comercial” (INFO EXAME 2014). A respeito, chama a atenção o crescimento das importações. No mês de julho/2014, segundo a ABIMAQ, foram importados US\$2,552 bilhões em máquinas e equipamentos. No ano, as importações alcançaram o montante de US\$17,190 bilhões. Tendência similar tem se mostrado no setor de máquinas e implementos agrícolas. Igualmente importante observar a mudança rápida que está ocorrendo na origem das importações, conforme figura 1 e a concentração nos EUA e China.

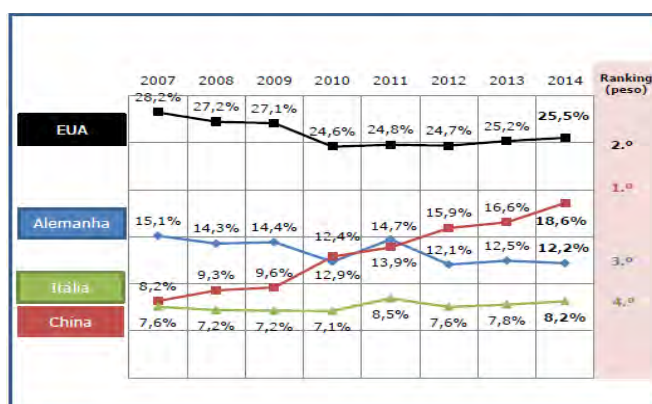


Figura 1. Principais origens das importações segundo a ABIMAQ - Boletim de Conjuntura Julho de 2014 (Participação % em US\$).

Em julho de 2014, a principal origem das importações de máquinas e equipamentos em valores monetários veio dos Estados Unidos, com 25,5% do total importado. A China voltou a ocupar a segunda colocação, após dois meses liderando o ranking, em razão de duas operações realizadas em janeiro/14. Juntos, esses dois países representaram 44,1% do total das importações brasileiras. Essa avaliação atual coincide com importantes estudos anteriores liderados pela Embrapa Trigo, em 2006: “No entanto, parte das importações, como no caso de mancais, engrenagens, polias e rolamentos, originam-se de países asiáticos como China, Hong Kong e Taiwan, em função de serem itens de baixo valor agregado e dada a estratégia das empresas de redução de custos de fabricação”. Ainda mais: “O grupo de produtos de alta tecnologia refere-se a motores, caixas de transmissão, bombas hidráulicas e componentes eletrônicos. No entanto, a implantação de indústrias para a substituição de produtos deste grupo apresenta cinco restrições, a saber: (a) estrutura industrial multinacional geograficamente segmentada entre países com fábricas de produção de componentes e montadoras; (b) o volume a ser fabricado no país não possui economia de escala que justifique a instalação de indústrias para tal fim, dado a exclusividade tecnológica de cada uma das indústrias; (c) as empresas multinacionais mantêm equipes de PD&I em seus países sede, as quais provêm a disponibilidade de tecnologia, configuram uma alta velocidade de transferência tecnológica ao redor do mundo e asseguram o sigilo industrial; (d) não constitui-se em estratégias de verticalização de produção destes itens das 107 empresas do setor, segundo levantamento nas entrevistas *in loco*, ; e (e) fragilidade do setor de PD&I na área de metal mecânica e falta de agilidade nos mecanismos para efetivação de parcerias entre o setor público e privado” (EMBRAPA 2006).

3. Comparando-se a Biotecnologia e o Setor de Máquinas e Implementos Agrícolas: Pesquisa e Indústria Isoladas em Dois Mundos

Os exemplos da biotecnologia e do setor de máquinas e equipamentos agrícolas ilustram bem duas situações distintas, mas contrastantes e graves que o Brasil atravessa no campo da inovação agrícola (CRESTANA, 2013). O primeiro é caracterizado pela sua novidade, por ser tecnologia relativamente recente. Conseguimos fazer bastante do ponto de vista científico-tecnológico-educacional e da atuação das instituições públicas de pesquisa (sequenciamento pioneiro mundial organismo vivo como *Xylella fastidiosa*, clonagem animais Embrapa e universidades, feijão transgênico, formação de profissionais capacitados, etc), mas relativamente pouco do ponto de vista do mercado. No segundo caso, principalmente, implementos agrícolas, o Brasil construiu ao longo de quase um século, um verdadeiro parque industrial, hoje constituído de cerca de 400 empresas, a maioria de capital nacional. Esse esforço se mostrou fundamental para alicerçar o crescimento vertiginoso da produção agrícola das últimas

duas décadas e meia. Inclusive, desenvolvendo máquinas e implementos adequados a novas práticas de cultivo como plantio direto, assumindo liderança mundial nesse setor. Esse caso mostra, inversamente à biotecnologia, nossa presença no mercado com poucas instituições de pesquisa públicas atuantes. No entanto, no presente, atravessa um período bastante turbulento, com grande ameaça de desnacionalização, via fusões, aquisições e falências, com grande tendência à concentração em poucas empresas. Essa tendência é geral, no Brasil e no mundo (VITALI et al, 2011). Uma das razões principais da perda de mercado é a baixa competitividade do ponto de vista do custo Brasil e da baixa inovação tecnológica, em que a competição mundial se acirra e se manifesta no interior do mercado brasileiro com crescente emprego das tecnologias convergentes (CRESTANA, 2013). Portanto, no primeiro exemplo, não conseguimos o mercado e no segundo estamos perdendo-o. E, tanto em um caso como no outro, os negócios no campo agrícola são bilionários, ao ponto de atrair a atenção do capital financeiro internacional e das grandes empresas globais.

4. Ecossistema Institucional Inadequado

O Brasil vivencia um cenário de rápidas e profundas mudanças nos negócios e na gestão, na produção, na demanda por profissionais qualificados e com novo perfil e no desenvolvimento e uso de tecnologias avançadas. Seu mercado interno tornou-se grande e forte assim como sua posição no mercado global de alimentos. A questão do empreendedorismo está na ordem do dia, assim como a geração de Empresas de Base Tecnológica (“start-ups”) e outras afins. As prioridades e desafios do Brasil passam pela educação, pela geração de conhecimento e pela inovação. A inovação é essencialmente de natureza endógena quando se pretende utilizá-la como alavanca para o desenvolvimento de um país. Nos países em desenvolvimento, as redes de pesquisa e inovação são quase totalmente dependentes do exterior e a Ciência & Tecnologia estão desvinculadas da inovação e da produção e, portanto, das empresas e do parque industrial (CRESTANA e FRAGALLE, 2012). Há um flagrante descasamento, principalmente nos instrumentos de coordenação e implementação, entre as Políticas Industrial, de Ciência e Tecnologia, Agrícolas e Ambiental, quando existem, sempre com risco de descontinuidade entre governos, praticamente impedindo a otimização das Políticas de Desenvolvimento que pressupõem - para o seu sucesso - planejamento estratégico de médio e longo prazo. Para um país como o Brasil, que se apoia na agricultura como sua principal atividade econômica, é óbvia a necessidade de se estabelecerem processos de inteligência nas tomadas de decisão. Mais que isto: o Brasil é “player” mundial da produção agrícola, mas também do conhecimento tropical aplicado à agricultura (CRESTANA e SOUSA, 2008; CRESTANA e FIGUEIREDO, 2008). Há de se considerar que mesmo com iniciativas como a criação da Lei de Inovação, as parcerias público-privadas em inovação não aconteceram com a intensidade e ritmo que se esperava. Pode-se citar como exemplo as Empresas de Propósito Específico, que não foram criadas. Novos arranjos nacionais e internacionais, em áreas estratégicas do desenvolvimento nacional, envolvendo Institutos de Ciência e Tecnologia (ICTs) e empresas privadas também ainda não se materializaram. Também deve-se ressaltar que a Legislação Trabalhista que governa as ICTs é totalmente anacrônica e inadequada à pesquisa. A burocracia é outro forte entrave que aumenta o custo operacional e o tempo de conclusão dos projetos de pesquisa e a posterior transferência da tecnologia gerada ao setor produtivo e social, quando for o caso. Nessa perspectiva, pretende-se enfatizar e sugerir que:

- a) Gerar dados adequados e confiáveis, tratá-los, analisá-los, validá-los, simular cenários, estabelecer diretrizes e avaliar impactos são partes de um mesmo todo quando se busca a tomada de decisão apoiada em bases quantitativas e científicas. Tanto para se estabelecer e guiar Políticas Públicas como para desenvolver atividades da iniciativa privada;
- b) Criar e operar “ferramentas de Inovação” como “Foresight” (antecipação de futuros possíveis), “Think Tanks” e Observatórios de Inovação baseados em métricas e indicadores de inovação (De MORI et al, 2014), assim como as iniciativas pioneiras da Embrapa de criar Laboratórios Virtuais no Exterior (Labex) e o Agropensa ou a rede RIPA (Rede de Inovação e Prospecção para o Agronegócio), fomentada pela FINEP, são essenciais para a construção da inteligência competitiva e estratégica da Nação, das corporações e das empresas, públicas e privadas. Também se faz essencial para orientar ajustes e reconversões em programas de inovação e suporte concernentes aos objetivos e metas estabelecidas em planejamentos estratégicos, assim como para pavimentar novos arranjos institucionais que viabilizem parcerias que se mostrarem essenciais e estratégicas;
- c) É evidente e urgente a necessidade de inovação institucional a ser construída pelo Estado brasileiro que redunde em estruturas mais ágeis e flexíveis, jurídica e comercialmente, voltadas para parcerias público-privadas em inovação e gestão para negócios. Melhor regulação/desregulamentação da Lei de Inovação e outros marcos legais é um caminho. E, conseqüentemente, maior inserção das ICTs e outros arranjos institucionais públicos, ao setor produtivo, visando parcerias estratégicas nacionais e internacionais, de grande impacto comercial;
- d) Aproveitar oportunidades junto dos países desenvolvidos, mas também daqueles em desenvolvimento, em especial, dos BRIC’s e outros países da América Latina, África e Ásia. Uma das metas seria gerar empresas “spin-offs” e possivelmente, “spin-outs”, “start-ups” e parques tecnológicos, implementando parcerias no desenvolvimento e ou como beneficiárias de processos de transferência de tecnologia, inovação e conhecimento. A Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (Embrapa) é um ótimo exemplo de transferência de tecnologia e pesquisa, mas limitada às restrições da legislação pública. Atua em setor dinâmico, inovador e estratégico para o país e o mundo. Os negócios são vultosos, de bilhões de dólares;
- e) Aproveitar outras oportunidades como aprender com a experiência tripartite dos Institutos Fraunhofer, na Ale-

manha e explorar a atual proposta do MCTI (Ministério da Ciência, Tecnologia e Inovação) de criação da Embrapii (Empresa Brasileira de Pesquisa e de Inovação Industrial);

f) Usar a Lei Inovação e criar Empresas de Propósito Específico procurando viabilizar Parcerias Público-Privadas em Inovação; g) Estimular a iniciativa privada a criar check-off programs, a exemplo dos existentes nos EUA e h) Incentivar a proliferação de Pólos de Desenvolvimento local e regional, “Clusters” e outros arranjos que viabilizem a criação de Empresas de Base Tecnológica, Parques Tecnológicos e “start-ups”. Não somente na região Sudeste e Sul, mas nos demais recantos do território nacional, principalmente onde a agricultura é pujante e há “hub” de geração de conhecimento.

5. Considerações Finais

Considerando os temas a serem abordados pelo SIAGRO é importante constatar que a convergência de nanotecnologias, genômica, fotônica, microeletrônica e imagens, em duas e três dimensões, já permitem avanços auspiciosos no diagnóstico de doenças animais e vegetais, permitindo a detecção precoce e o monitoramento de sua disseminação. Ou ainda, a fusão de tecnologias e métodos de imagem, em 3 dimensões, com a nanotecnologia molecular, promete uma nova revolução na área de alimentos. É o caso da manufatura molecular de alimentos, via impressão 3D ou a fenotipagem de plantas, em campo, viabilizada pela automação, reconstrução 3D e internet “das coisas”. Estamos vivendo o início de um novo ciclo de inovação na agricultura que permite alterar o equilíbrio e a sinergia de sistemas bióticos e abióticos, podendo redundar em uma Agricultura mais Inteligente. As Tecnologias da Informação, da Comunicação, a Biotecnologia já são realidades no campo. A próxima onda será a da Nanotecnologia. Em outras partes do mundo desenvolvido ou mesmo dos emergentes, as Ciências Cognitivas começam a ocupar espaço importante na prática e na gestão dos negócios agrícolas, a exemplo da inteligência artificial, da robótica, da mecatrônica ou da neurolinguística, além da incorporação de disciplinas como Filosofia, Antropologia e Psicologia (CRESTANA, 2013). Tais oportunidades precisam ser orquestradas para transformá-las em inovação e negócios que possam ser apropriadas, pelo menos em parte, pela Ciência e pelo Mercado brasileiros. No caso da Embrapa Instrumentação parece oportuno implementar o “Instituto de Inovação e Negócios Alan MacDiamard”, lançado há alguns anos. Para que tudo isso possa ganhar realidade, a melhoria do ambiente institucional e consequente construção de mecanismos precisam constar das prioridades da agenda de desenvolvimento do Estado brasileiro, a ser urgentemente construída.

Agradecimentos

A todos os colegas que estão fazendo o SIAGRO 2014 acontecer, em particular, pela motivação daí advinda em escrever esse artigo. Incluo, também, os meus agradecimentos pelas sugestões de melhoria oferecidas pelo revisor.

Referências

- CRESTANA, S.; SOUSA, I. S. F. de. Agricultura tropical no Brasil. In: Albuquerque, A. C. S.; SILVA, A. G. da. (Ed.). Agricultura tropical: quatro décadas de inovações tecnológicas, institucionais e políticas. Brasília, DF: Embrapa Informação Tecnológica, 2008.
- CRESTANA S.; FIGUEIREDO, R. A. Contribuições tecnológicas da Embrapa para a agricultura tropical: conquistas, futuros desafios e oportunidades. In: VAZ, C. M. P.; HERRMANN JUNIOR, P. S. de P.; MELO, W. L. de B. (Ed.). Visão tecnológica e social para o agronegócio: ciclo de colóquios da Embrapa Instrumentação Agropecuária 2007. São Carlos, SP: Embrapa Instrumentação Agropecuária, 2008. p.107-130.
- CRESTANA, S.; FRAGALLE, E. P. A trilha da quinta potência: um primeiro ensaio sobre ciência e inovação, agricultura e instrumentação agropecuária brasileiras. Revista Eixo, v.1, n.1, p. 7-19, 2012.
- CRESTANA, S. As tecnologias convergentes e o mundo contemporâneo: algumas reflexões em busca de uma síntese e de uma agenda responsável quanto à sustentabilidade dos sistemas de produção agrícolas. In: Fórum de Estudos Contemporâneos: coletânea de conferências/João Antonio de Paula(organizador) – Belo Horizonte : Imprensa Universitária – UFMG, 2013. p. 262 p.:il.
- De MORI, C.; BATALHA, M.O.; ALFRANCA, O. (2014) Capacidade tecnológica: proposição de índice e aplicação a empresas do complexo agroindustrial do trigo. Production, v. 24, n. 4, p. 787-808. doi: <http://dx.doi.org/10.1590/S0103-65132013005000086>
- EMBRAPA (2006) Estudo de importação de equipamentos e materiais para o setor de máquinas e implementos agrícolas no Brasil. Embrapa Trigo, Passo Fundo, RS, 120 pgs, (comunicação pessoal).
- INFO EXAME. (2014). Abimaq espera retração de 15% no faturamento em 2014. <http://info.abril.com.br/noticias/mercado/2014/08/abimaq-espera-retracao-de-15-no-faturamento-em-2014.shtml>
- VITALI, S.; GLATTFELDER J.B.; BATTISTON S. (2011) The Network of Global Corporate Control. PLoS ONE 6(10): e25995. doi:10.1371/journal.pone.0025995



CONFINAMENTOS DE GADO DE CORTE NO ESTADO DE SÃO PAULO: LEGISLAÇÃO AMBIENTAL E AUTOMAÇÃO

F.N.G. Ferreira¹, S. Crestana²

(1) Escola de Engenharia de São Carlos, EESC/USP, Avenida Trabalhador São-Carlense, 400, 13566-590, São Carlos, SP, flavianunesbtos@sc.usp.br

(2) Embrapa Instrumentação, Rua Quinze de Novembro, 1452, 13560-970, São Carlos, SP, silvio.crestana@embrapa.br

Resumo: Nas últimas décadas o número de animais confinados aumentou rapidamente no Brasil. O Estado de São Paulo está entre os que mais confinam no país. Diante disso, questões ligadas a impactos ambientais e sua regulação pela legislação ambiental, bem como a automação do setor surgem. A importância da pesquisa reside na necessidade de aprofundar os conhecimentos relativos à produção de bovinos confinados no Estado de São Paulo relativamente à legislação ambiental e a automação. Assim, o objetivo primordial da pesquisa é descrever, de acordo com a literatura e aplicação de questionários que está sendo implementada, o panorama geral dos confinamentos de gado de corte no Estado de São Paulo, abordando-se a legislação ambiental e a automação.

Palavras-chave: bovinocultura de corte, gado confinado, leis ambientais, tecnologia.

FEEDLOTS BEEF CATTLE IN THE STATE OF SÃO PAULO: ENVIRONMENTAL LEGISLATION AND AUTOMATION

Abstract: In recent decades the number of confined animals increased rapidly in Brazil. The State of São Paulo is among the ones who most confine in the country. Thus, issues related to environmental impacts and its regulation by environmental legislation, as well as automation of the industry arise. The importance of the research is the need to deepen the knowledge on the production of beef cattle in São Paulo on environmental legislation and automation. Therefore, the main objective of the research is to describe, according to the literature and questionnaires being implemented, the overview of beef cattle feedlots in the state of São Paulo and its relationship with environmental legislation and automation.

Keywords: beef cattle, feedlot cattle, environmental laws, technology.

1. Introdução

Nas últimas décadas o Brasil vem se destacando no cenário mundial como grande produtor de alimentos e, consequentemente, como potência agrícola mundial, com exportação crescente dos excedentes de sua produção. A partir de 1999, o número de animais confinados no Brasil cresceu rapidamente, devido, principalmente, ao aumento nas exportações de carne, aumento da produção agrícola e da boa oferta e preço das categorias de reposição (CERVIERI; DE CARVALHO; MARTINS, 2009; CRESTANA, 2012).

A maioria dos confinamentos existentes no Brasil estão localizados nos Estados de São Paulo, Goiás, Mato Grosso e Mato Grosso do Sul, onde também estão localizadas as áreas de produção de grãos, como milho e soja (MILLEN et al., 2011).

Por meio de pesquisa bibliográfica, pode ser constatado que os confinamentos de gado de corte no Estado de São Paulo e sua relação com a legislação ambiental e automação é um tema que carece de informações em diversos aspectos, justificando, portanto, a pesquisa. Assim, o objetivo primordial do artigo é descrever, de acordo com a literatura e questionários, o panorama geral dos confinamentos de gado de corte no Estado de São Paulo, abordando-se a legislação ambiental e a automação.

1.1. Legislação ambiental

A Constituição Federal de 1988, em seu artigo 225, *caput*, assegura a proteção ao meio ambiente, sendo que em seu artigo 23, confere a responsabilidade pela proteção do meio ambiente e controle da poluição à União, aos Estados, Distrito Federal e municípios (BRASIL, 1998).

Na esfera da União, a lei federal 6938, de 31 de janeiro de 1981, estabelece a política nacional do meio ambiente, trazendo instrumentos de política ambiental, como o estudo de impacto ambiental (EIA) e o licenciamento ambiental (BRASIL, 1981).

A resolução 237 do CONAMA estabelece que está sujeita ao licenciamento ambiental, dentre outras atividades, a criação de animais (BRASIL, 1997).

A lei nº 9433, de 08 de janeiro de 1997, instituiu a Política Nacional de Recursos Hídricos, de modo que, no Brasil, para se desenvolver a atividade pecuária deve ser pedida outorga para o uso de águas de rios ou de poços aos órgãos ambientais (BRASIL, 1997).

A lei 12.305/10 instituiu a Política Nacional de Resíduos Sólidos, elencando vários instrumentos. Relativamente à atividade produtiva de bovinos em confinamento, de acordo com o artigo 20 de tal lei, estão sujeitos ao plano de gerenciamento de resíduos os responsáveis por atividades agrossilvopastoris, quando exigido pelo órgão competente (BRASIL, 2010).

Na esfera estadual, a Constituição de São Paulo também assegura proteção ao meio ambiente, também trazendo a exigência de licença ambiental competindo essa, via de regra, à Companhia Ambiental do Estado de São Paulo (CETESB) (CETESB, 2014; SÃO PAULO, 1989).

No tocante aos recursos hídricos, o Estado de São Paulo dispõe de política própria, disciplinada pela lei 7663/91, sendo o Departamento de Águas e Energia Elétrica (DAEE), o órgão gestor de tais recursos. A política estadual de São Paulo de resíduos sólidos é estabelecida pela lei estadual n. 12.300/06, ficando à cargo da CETESB, a atividade fiscalizatória (SÃO PAULO, 1991; SÃO PAULO, 2006).

1.2. Automação

Automação pode ser definida como o sistema em que os processos operacionais em diversos segmentos são controlados e executados por meio de dispositivos mecânicos ou eletrônicos, substituindo o trabalho humano (NEPAL, THAPA, 2009; SCHOLTEN et al., 2013).

A mecanização agrícola e a pecuária de precisão representam mudanças implementadas pela tecnologia através da adoção de fontes não humanas e que permitem a realização de operações agrícolas e agropecuárias. Ao redor do mundo, os elevados custos de áreas de terras e de mão de obra, bem como escassez de mão-de-obra no campo, em razão da migração rural-urbana culminaram na implementação de práticas agrícolas eficientes, englobando programas inteligentes de reprodução, nutrição e tecnologias ambientais (NEPAL, THAPA, 2009; SCHOLTEN et al., 2013).

Em relação às perspectivas tecnológicas, as principais inovações são esperadas dentro dos domínios da nanotecnologia, genoma e tecnologia da informação, gerenciando-se o sistema produtivo em tempo real, permitindo monitorar a variação individual dos animais dentro de um rebanho, a variação espacial e temporal, saúde, segurança e desempenho na fazenda (SCHOLTEN et al., 2013).

No Brasil, em especial no Estado de São Paulo, o aumento do preço das terras e a competição com outras culturas agrícolas de maior lucratividade, têm contribuído para a adoção de sistemas mais intensivos na pecuária de corte (SOUZA FILHO; ROSA; VINHOLIS, 2010). Abaixo serão descritos dois exemplos de automação para ilustrar o entendimento.

1.2.1. Cerca virtual e Global Positioning System (GPS)

A cerca virtual normalmente baseia-se em um colar GPS, com sistema de disparo integrado. As coordenadas do GPS são utilizadas para definir a virtual linha da cerca. O colar utilizado pelo animal permite que seja mapeada a posição do mesmo no terreno, em relação ao limite de cerca virtual. Caso o animal se aproxime da cerca pode ser emitido um tom de aviso e, caso continue em direção à cerca, um estímulo elétrico é disparado. Nesse mecanismo há também um magnetômetro, que identifica o ângulo sob o qual o animal se aproxima da cerca virtual, daí a nomenclatura direcional (UMSTATTER et al., 2013).

A tecnologia GPS é cada vez mais aplicada em ciências animais, para monitorar a utilização de pastagens e rotas de rastreamento, sendo muitas vezes combinada com outros equipamentos. Como os dados do GPS são referenciados no tempo e no espaço, os parâmetros dele derivados podem ser utilizados para obter-se estimativas confiáveis das atividades diárias dos animais, bem como seus padrões de horários em pastejo (SCHLECHT, et al., 2004).

2. Materiais e Métodos

O trabalho utilizou análise descritiva e bibliográfica, em uma abordagem qualitativa. Foram utilizados: artigos científicos, dados e documentos oficiais nacionais e internacionais, bem como entrevistas obtidas por meio da aplicação de questionário semi-estruturado a quatro grupos, quais sejam: proprietários de confinamentos, professores/pesquisadores ligados ao tema, órgãos ambientais e fabricantes de máquinas de automação, buscando coletar suas visões em relação ao tema. Abaixo, modelo do questionário que está sendo aplicado.

- 1 – Quais são os estímulos e desestímulos que o Sr. (a) vê no empreendimento de confinamento de gado de corte no Brasil e, em especial, no Estado de São Paulo?
- 2 – O Sr.(a) conhece algo sobre a realidade dos confinamentos de gado de corte em outros países, em especial nos Estados Unidos da América? Existem diferenças importantes? Quais são?
- 3 – Quais as principais dificuldades enfrentadas por quem cria gado de corte em confinamento hoje no Brasil e, em especial no Estado de São Paulo?

- 4 – Em sua opinião, a legislação ambiental brasileira, e em especial a do Estado de São Paulo, vigente, relativa a água, solo e atmosfera, favorece ou engessa a atividade de criação de gado de corte em confinamento?
- 5 – Como o Sr.(a) enxerga a atuação dos órgãos ambientais na fiscalização e aplicação da legislação ambiental brasileira e do Estado de São Paulo, incidente em confinamentos de gado de corte?
- 6 – O Sr.(a) considera que no Estado de São Paulo há segurança jurídica para se constituir o empreendimento de confinamento de gado de corte?
- 7 – O que o Sr.(a) conhece acerca da automação da atividade de confinamento de gado de corte? Em se tratando de confinador: que parte de suas atividades estão ou serão automatizadas? Caso não seja confinador: o que poderia acrescentar?
- 8 – O Sr.(a) identifica a automação como, também, uma consequência da legislação ambiental, no sentido de contar a legislação com exigências cada vez maiores em relação à proteção ambiental e aos direitos e proteções dos trabalhadores?
- 9 – A automação pode ser entendida como um fator positivo ou negativo, considerando-se o desenvolvimento da atividade versus geração de empregos e renda?
- 10 – O Sr.(a) considera como fatores determinantes para a automação da atividade produtiva de confinamento de gado de corte a escassez e o custo de mão-de-obra apta a trabalhar no setor?
- 11 – O Sr.(a) faria alguma observação que não foi abordada nesse questionário?

3. Resultados e Discussão

O levantamento bibliográfico permitiu verificar que o Brasil e o Estado de São Paulo dispõem de farta legislação ambiental. Contudo, especificamente em relação à atividade de confinamento de gado de corte, praticamente nada é previsto, aplicando-se a lei ambiental geral.

A Resolução 237/07 do CONAMA traz a exigência de licenciamento para atividades agropecuárias. Contudo, o Estado de São Paulo ainda não possui legislação específica sobre o assunto, de tal sorte que a atividade de criação de gado de corte em confinamento não consta no rol de atividades sujeitas a licenciamento ambiental no Estado (CETESB, 2014).

No tocante às águas, a legislação estadual não cria obstáculos à atividade de confinamento, desde que haja disponibilidade, hipótese em que será concedida a outorga.

Em relação à automação do setor, a pesquisa bibliográfica indica que o Estado de São Paulo pode estar acompanhando a tendência de incorporação crescente de tecnologia, sendo necessário aprofundar os estudos com vistas a constatar-se essa tendência, bem como se esse movimento poderá impactar positiva ou negativamente a sociedade, diante do binômio maior produtividade do setor x diminuição de empregos e renda.

Os questionários ainda estão sendo aplicados, portanto não serão apresentados resultados.

4. Considerações Finais

Verificou-se a existência de legislação ambiental federal e estadual protetiva do meio ambiente. Também foi possível constatar que a maioria da legislação ambiental não regula de maneira específica a atividade de criação de gado de corte em confinamento. Na temática da automação da atividade produtiva de gado de corte confinado no Estado de São Paulo, é preciso maior aprofundamento no tema a fim de que se possa fazer afirmações concretas, bem como apontar possíveis impactos sociais a serem gerados.

Referências

- BRASIL. Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução CONAMA nº 237. Brasília, 1997. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res97/res23797.html>>. Acesso em: 23 jan. 2014 b.
- BRASIL. Constituição da República Federativa do Brasil, de 5 de outubro de 1988. Disponível em: <http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/constituicao/constituicao.htm>. Acesso em: 19 jan. 2014.
- BRASIL. Lei nº 6938, de 31 de agosto de 1981. Dispõe sobre a Política Nacional do Meio Ambiente, seus fins e mecanismos de formulação e aplicação, e dá outras providências. Disponível em: <http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/leis/l6938.htm>. Acesso em: 20 jan. 2014.
- BRASIL. Lei nº 12.305, de 02 de agosto de 2010. Institui a Política Nacional de Resíduos Sólidos; altera a Lei nº 9.605, de 12 de fevereiro de 1998; e dá outras providências. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=636>>. Acesso em: 18 fev. 2014.
- CERVIERI, R. D. C.; CARVALHO, J. C. F.; MARTINS, C. L. Evolução do manejo nutricional nos confinamentos brasileiros: importância da utilização de subprodutos da agroindústria em dietas de maior inclusão de concentrado. In: SIMPÓSIO INTERNACIONAL DE NUTRIÇÃO DE RUMINANTES, 2., 2009, Botucatu. Anais... Botucatu: Faculdade de Medicina Veterinária e Zootecnia – UNESP, 2009. p. 2-22.
- COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO. Licenciamento. Disponível em: <<http://licenciamento.cetesb.sp.gov.br/>>. Acesso em: 18 ago.2014.
- CRESTANA, S. Oferta de alimentos não crescerá apenas com tecnologia agrícola. Agrianual 2012 – anuário da agricultura brasileira. São Paulo, 2012 a. p.10-12.

- MILLEN, D. D. et al. Current outlook and future perspectives of beef production in Brazil. *Animal Frontiers*, v. 1, n. 2, p. 46-52, 2011.
- NEPAL, R.; THAPA, G. B. Determinants of agricultural commercialization and mechanization in the hinterland of a city in Nepal. *Applied Geography*, v. 29, n. 3, p. 377-389, 2009.
- SÃO PAULO. Constituição do Estado de São Paulo, de 5 de outubro de 1989. Disponível em: < <http://www.legislacao.sp.gov.br/legislacao/dg280202.nsf/a2dc3f553380ee0f83256cfb00501463/46e2576658b1c52903256d-63004f305a?OpenDocument>>. Acesso em: 20 ago.2014.
- SÃO PAULO. Lei nº7663, de 30 de dezembro de 1991. Estabelece normas de orientação à Política Estadual de Recursos Hídricos bem como ao Sistema Integrado de Gerenciamento de Recursos Hídricos. Disponível em: < <http://www.al.sp.gov.br/repositorio/legislacao/lei/1991/lei-7663-30.12.1991.html>>. Acesso em: 19 ago.2014.
- SÃO PAULO. Lei nº12.300, de 16 de março de 2006. Institui a Política Estadual de Resíduos Sólidos e define princípios e diretrizes. Disponível em: < <http://www.cve.saude.sp.gov.br/htm/doma/legis/Lei%2012300.pdf>>. Acesso em: 21 ago.2014.
- SCHLECHT, Eva et al. The use of differentially corrected global positioning system to monitor activities of cattle at pasture. *Applied Animal Behaviour Science*, v. 85, n. 3, p. 185-202, 2004.
- SCHOLTEN, M. C. et al. Livestock farming with care: towards sustainable production of animal-source food. *NJAS-Wageningen Journal of Life Sciences*, v. 66, p. 3-5, 2013.
- SOUZA FILHO, H. M.; ROSA, F. T.; VINHOLIS, M. M. B. Análise da competitividade da cadeia produtiva da carne bovina do Estado de São Paulo. *Informações Econômicas*, v. 40, n. 3, p. 16-28, 2010.